



Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium

Adeline Lanterne

► To cite this version:

Adeline Lanterne. Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENY076 . tel-01367998

HAL Id: tel-01367998

<https://theses.hal.science/tel-01367998>

Submitted on 18 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Adeline LANTERNE

Thèse dirigée par **Aurélie TAUZIN**

préparée au sein du **Laboratoire Cellules Solaires
Homojonction du CEA, DRT/LITEN/DTS/SMCP, INES**
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium

Thèse soutenue publiquement le **4 novembre 2014**
devant le jury composé de :

Mme Anne KAMINSKI-CACHOPO

Professeur Grenoble INP, IMEP-LAHC, Président

M. Mustapha LEMITI

Professeur INSA de Lyon, INL, Rapporteur

M. Daniel MATHIOT

Professeur Université de Strasbourg, ICube, Rapporteur

M. Laurent ROUX

PDG Société IBS, Examineur

Mme Aurélie TAUZIN

Dr. CEA/LETI, Directrice de thèse

M. Samuel GALL

Dr. CEA/LITEN, INES, Encadrant CEA



REMERCIEMENTS

Mes trois années de thèse se sont déroulées au sein de deux laboratoires, tous deux rattachés au CEA-INES : le Laboratoire Composants Photovoltaïques (LCP) puis le Laboratoire Homojonction (LHMJ). À ce titre, je tiens à remercier leur chef respectif Pierre-Jean Ribeyron et Yannick Veschetti pour leur accueil, leur suivi régulier de l'avancement de mes travaux et pour l'intérêt qu'ils y ont portés.

Je tiens à remercier Samuel Gall pour avoir assuré l'encadrement de cette thèse. Merci de m'avoir fait confiance pour conduire ces travaux tout en me guidant au cours de ces trois années de thèse. Enfin, je remercie conjointement Samuel et Yannick pour toute leur disponibilité et pour leur enthousiasme permanent sur le développement des procédés par implantation.

Je tiens à remercier ensuite ma directrice de thèse Aurélie Tauzin pour avoir suivi mon travail malgré la distance, ainsi que pour toutes ses corrections minutieuses et avisées.

Je remercie Mustapha Lemiti et Daniel Mathiot qui me font l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse. Je souhaite également remercier Anne Kamniski-Cachopo d'avoir accepté de présider ce jury de thèse ainsi que Laurent Roux et Bernard Bechevet d'avoir accepté d'en faire partie.

Je remercie également les collaborateurs extérieurs pour tous les échanges que j'ai pu avoir avec eux : Deepak Ramappa (VSEA), Thomas Michel (IBS), Hasnaa Etienne (IBS), Frank Torregrosa (IBS) et Jean-François Lerat (Excico). Merci pour votre aide et pour le partage de votre motivation pour la réalisation de cellules solaires par implantation. Merci également à Sébastien Duguay et à Mohit Raghuwanshi du GPM de Rouen pour m'avoir fait découvrir la sonde atomique tomographique.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes du LETI avec qui j'ai eu la chance de travailler. Merci à Pierrette Rivallin pour son aide lors de mes débuts sur Athena. Merci à toute la Team-Implant du LETI (Marianne Coig, Frédéric Milesi, Frédéric Mazen...) pour leur accueil, leur disponibilité et leur réactivité qui ont fortement contribué au bon déroulement de cette thèse. Enfin merci à Pierre Mur pour son aide dans toutes les relations LETI-INES.

J'adresse bien sûr mes sincères remerciements à toute l'équipe du LCP qui m'a accompagnée au cours de cette thèse. Merci à Jérôme Le Perchec pour toutes nos discussions animées sur les possibles utilisations de l'implantation ionique. Merci à Sylvain Manuel pour son aide précieuse sur l'étape clé de la sérigraphie et à Vincent Sanzone pour tout son support technique. Merci à Rémi Monna et Raphaël Cabal pour tous nos échanges fructueux sur les différents procédés de fabrication des cellules. Merci à Marc Pirot pour ses innombrables

interventions pour réparer le PECVD qui, à l'évidence, ne souhaite pas fonctionner normalement en ma présence. Merci à Julie Boucher pour son efficacité dans l'étude de l'implantation par immersion plasma. Merci à Sébastien Dubois et à Nicolas Enjalbert pour le partage de toutes leurs connaissances sur les équipements de caractérisation. Enfin, merci à Jordi Veirman et Miguel Cascant pour leur aide sur la compréhension de la dégradation de la durée de vie des plaquettes.

D'autres collègues ont également fait avancer de près ou de loin cette thèse. Merci à Delfina Muñoz, Thibault Desrues, Julien Diaz, Bernadette Grange, Frédéric Barbier, Coralie Lorfeuvre, Florent Souche et Armand Bettinelli. Enfin merci à Sébastien Gaillard et Alexandre Vachez pour leur réactivité grâce à laquelle, malgré les aléas des équipements, on finit quasiment toujours les lots dans les temps.

Je tiens également à remercier l'ensemble des *précaires de l'open-space* qui se sont succédés au fil des années : Bertrand Paviet-Salomon, Lotfi Bounaas, Florent Tanay, Sylvain De Vecchi, Silvia Martin de Nicolas, Jean Coignus, Julien Singer, Frédéric Jay, Thomas Blevin, Wilfried Favre, Renaud Varache, Benoît Martel, Nora Najid, Anthony Valla, Rafaël Peyronnet, Tristan Carrere, David Bertrand et Mathieu Tomassini. Merci pour la bonne ambiance et l'esprit de solidarité qui règne au sein de ce bureau, c'est une chance d'avoir avancé avec vous.

Un grand merci à toute la Team-Grenobloise (de nombreuses personnes pourront se reconnaître en ce terme) pour leurs soirées festives, les week-ends de décompression et leur soutien permanent au cours de ces trois années. Enfin, merci à ma famille, mes parents, mon frère et ma sœur de m'avoir soutenue tout au long de ces longues études, vous êtes une source de motivation sans faille.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	11
---------------------------	-----------

CHAPITRE I : CELLULES SOLAIRES EN SILICIUM CRISTALLIN	17
--	-----------

I. Fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium cristallin	17
--	-----------

I.1 Équations de base : modèle à 2 diodes	18
---	----

I.2 Paramètres électriques de la cellule photovoltaïque	19
---	----

I.3 Limite de la structure standard	20
---	----

II. Réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires.....	22
--	-----------

II.1 Recombinaisons volumiques et passivations associées	22
--	----

II.1.1 Recombinaison radiative	23
--------------------------------------	----

II.1.2 Recombinaisons Auger	23
-----------------------------------	----

II.1.3 Recombinaisons par l'intermédiaire de défauts	23
--	----

II.1.4 Principaux défauts recombinants	25
--	----

II.1.5 Effet getter.....	26
--------------------------	----

II.1.6 Hydrogénation	27
----------------------------	----

II.2 Recombinaisons surfaciques et passivations associées	28
---	----

II.2.1 Théorie de Shockley-Read-Hall	28
--	----

II.2.2 Réduction de la D_{it}	29
---------------------------------------	----

II.2.3 Passivation par effet de champ	29
---	----

III. Voies d'amélioration de la structure standard	30
---	-----------

III.1 Optimisation de l'émetteur.....	30
---------------------------------------	----

III.2 Vers des procédés de plus en plus complexes.....	32
--	----

CHAPITRE II : L'IMPLANTATION IONIQUE POUR LES CELLULES SOLAIRES.....	37
---	-----------

I. Principe du dopage par implantation ionique	37
---	-----------

I.1 Défauts induits par implantation ionique dans le silicium	37
---	----

I.1.1 Parcours des ions dans le substrat	37
--	----

I.1.2 Génération des défauts	38
------------------------------------	----

I.1.3 Évolution des défauts au cours des recuits thermiques.....	39
--	----

I.1.4 Recristallisation du silicium amorphe par épitaxie en phase solide	41
--	----

I.2 Activation et diffusion des dopants.....	42
--	----

I.2.1 Activation des dopants : notion de solubilité limite	42
--	----

I.2.2 Mécanismes de diffusion des dopants	42
---	----

I.2.3 Diffusion hors équilibre : cas du phosphore	44
---	----

I.2.4 Formation d'agglomérat dopant/défaut : cas du bore	46
--	----

I.2.5 Exodiffusion et ségrégation des dopants à l'interface Si/SiO ₂	47
---	----

I.2.6	Impact de la co-implantation d'ions fluor	49
I.3	Différentes techniques de recuit	50
I.3.1	Recuits thermiques classiques et rapides	50
I.3.2	Les recuits laser	51
I.3.3	Autres techniques de recuit	52
II.	Techniques d'implantation	53
II.1	L'implantation classique par faisceau d'ions	53
II.1.1	Principe de l'implantation par faisceau d'ions	53
II.1.2	Contrôle du profil d'ions implantés	54
II.1.3	Canalisation des ions	55
II.2	L'implantation par immersion plasma, une technique innovante	55
II.2.1	Principe de l'implantation par immersion plasma	55
II.2.2	Contrôle du profil d'ions implantés	56
II.2.3	Influence des paramètres plasmas	58
II.3	Bilan : comparaison des deux techniques	59
III.	Application de l'implantation ionique aux cellules solaires	60
III.1	Réalisation de cellules solaires par implantation ionique	60
III.2	Avantage du dopage par implantation ionique sur la diffusion gazeuse haute température	62
IV.	Objectifs de la thèse	64

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

66

I.	Procédés expérimentaux	66
I.1	Structures étudiées	66
I.1.1	Structures symétriques	66
I.1.2	Cellules solaires	67
I.2	Étape d'implantation ionique	69
I.2.1	Implantation sur substrats texturés	69
I.2.2	Implantation par faisceaux d'ions	69
I.2.3	Implantation par immersion plasma	70
I.3	Étape de recuit thermique	71
I.4	Couches de passivation	72
II.	Méthodes de caractérisations	73
II.1	Outils de caractérisation des régions dopées	73
II.1.1	Courant de saturation de l'émetteur, tension de circuit ouvert implicite et durée de vie effective	73
II.1.2	Résistance carrée	74
II.1.3	Profils de dopants	75
II.1.4	Sonde atomique tomographique	76
II.2	Outils de caractérisation des cellules solaires	78
II.2.1	Courbes I(V) sous illumination et sous obscurité	78
II.2.2	Courbe pseudo-I(V)	78
II.2.3	Résistance série	79
II.2.4	Résistivité spécifique de contact	79
II.2.5	Réponse spectrale	80
II.2.6	Cartographies LBIC	81

CHAPITRE IV : DOPAGES PAR IMPLANTATION IONIQUE POUR LA REALISATION D'EMETTEURS ET DE BSF 83**I. Dopage n⁺ par implantation classique d'ions P⁺ 84**

I.1	Influence de la température de recuit.....	84
I.1.1	Protocole expérimental.....	84
I.1.2	Activation des atomes de phosphore	84
I.1.3	Évolution des défauts d'implantation.....	86
I.1.4	Qualité électrique des jonctions n ⁺ /p et n ⁺ /n.....	89
I.2	Influence des couches de passivation	91
I.2.1	Protocole expérimental.....	92
I.2.2	Comparaison des différentes structures.....	93
I.2.3	Qualité électrique des jonctions n ⁺ /n	94
I.2.4	Bilan sur la dégradation de la durée de vie de la base	97
I.3	Influence de la dose d'implantation.....	98
I.3.1	Protocole expérimental.....	98
I.3.2	Résultats et discussion.....	99
I.4	Bilan du dopage par implantation classique d'ions P ⁺	100

II. Dopage n⁺ par immersion plasma PH₃..... 101

II.1	Protocole expérimental	101
II.2	Résultats et discussion.....	102
II.2.1	Activation du phosphore et défauts d'implantation.....	102
II.2.2	Qualité électrique de la jonction n ⁺ /p.....	104
II.2.3	Influence de la température du recuit thermique.....	106
II.3	Bilan du dopage au phosphore par immersion plasma	107

III. Dopage n⁺ par implantation classique d'ions As⁺..... 107

III.1	Protocole expérimental.....	108
III.2	Résultats et discussion	108
III.2.1	Activation de l'arsenic par recuit thermique.....	108
III.2.2	Influence de la dose d'implantation	112
III.3	Bilan du dopage par implantation classique d'ions As ⁺	114

IV. Dopage p⁺ par implantation classique d'ions B⁺..... 114

IV.1	Influence de la température de recuit.....	114
IV.1.1	Protocole expérimental	114
IV.1.2	Activation des atomes de bore.....	115
IV.1.3	Qualité électrique de la jonction p ⁺ /n	116
IV.2	Influence des couches de passivation	117
IV.2.1	Protocole expérimental	117
IV.2.2	Résultats et discussion	118
IV.3	Identification des amas de bore.....	119
IV.3.1	Observation par mesure TEM.....	119
IV.3.2	Caractérisation par sonde atomique tomographique.....	120
IV.4	Influence de la dose d'implantation.....	123
IV.4.1	Protocole expérimental	123
IV.4.2	Résultats et discussion	123
IV.5	Bilan du dopage par implantation classique d'ions B ⁺	124

V. Dopage p⁺ par immersion plasma BF₃..... 124

V.1	Protocole expérimental.....	125
V.2	Influence de la température de recuit	125
V.2.1	Qualité électrique de la zone dopée p^+	125
V.2.2	Taux d'activation du bore.....	127
V.3	Influence de la dose d'implantation	128
V.4	Étude de l'implantation classique d'ions BF_2^+	129
V.4.1	Protocole expérimental	129
V.4.2	Résultats et discussion	130
V.5	Bilan du dopage au bore par immersion plasma	132
VI.	Bilan des dopages p^+ et n^+ réalisés par implantation ionique	133
 CHAPITRE V : APPLICATION DU DOPAGE PAR IMPLANTATION IONIQUE A LA REALISATION DES CELLULES SOLAIRES		135
I.	Application aux cellules solaires standard de type p.....	135
I.1	Procédé de fabrication.....	135
I.2	Développement et optimisation du procédé.....	136
I.2.1	Uniformité du dopage	136
I.2.2	Prise de contact par sérigraphie.....	137
I.2.3	Intégration de la passivation SiO_2/SiN_x	140
I.2.4	Influence de la dose d'implantation	142
I.3	Performance des cellules standard de type p réalisées par implantation	144
I.3.1	Fabrication des cellules.....	144
I.3.2	Résultats et discussion.....	146
I.3.3	Effet d'une ouverture de jonction.....	147
I.3.4	Dégradation sous éclairnement.....	148
I.4	Bilan et voies d'amélioration	149
II.	Application aux cellules solaires PERT de type n	150
II.1	Procédés de fabrication	151
II.2	Développement et optimisation.....	153
II.2.1	Optimisation de l'émetteur dopé au bore	153
II.2.2	Optimisation du BSF dopé au phosphore	156
II.3	Performance des cellules PERT de type n réalisées par implantation.....	160
II.3.1	Fabrication des cellules.....	160
II.3.2	Comparaison des différents procédés.....	160
II.3.3	Limitation du facteur de forme.....	162
II.3.4	Influence de bords de plaque.....	164
II.3.5	Tension de claquage.....	165
II.3.6	Réalisation du BSF par implantation d'ions As^+	166
II.4	Bilan et voies d'amélioration.....	168

CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	171
RÉFÉRENCES	176
ANNEXE	191

LISTE DES ACRONYMES**Acronyme Signification****A**

ARC	Couche antireflet
ALD	Atomic Layer Deposition

B

BICs	Clusters de bore
BLII	Implantation par faisceau d'ions
BSF	Champ répulsif face arrière
BSG	Verre de bore (borosilicate glass)

C

Cz	Czochralski
----	-------------

E

ECV	Mesure de capacité-tension par électrochimie
EOR	Défauts de fin de parcours (pour End-of-Range)
EQE	Rendement quantique externe

F

FAV	Face avant
FAR	Face arrière
FF	Facteur de forme
FIB	Sonde ionique focalisée
FSF	Champ répulsif face avant
FZ	Float-zone

H

HR TEM	Microscope électronique à transmission haute résolution
--------	---

I

IBC	Cellule à contacts arrière interdigités
IC-PCD	pour Inductive coupling photoconductance decay
IQE	Rendement quantique interne
IR	Infra-rouge

K

KMC	Kinetic Monte Carlo
-----	---------------------

L

LBIC	pour Light beam induced current
LID	pour Light induced degradation

M

MEB	Microscope électronique à balayage
-----	------------------------------------

O

OED	pour Oxidation enhanced diffusion
OJ	Ouverture de jonction

P

PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PERC	pour Passivated emitter and rear contacts
PERL	pour Passivated emitter and rear locally diffused
PERT	pour Passivated emitter and rear totally diffused
PFF	Pseudo facteur de forme
PIII	Implantation par immersion plasma
PSG	Verre de phosphore (phosphosilicate glass)
PSQ	Pseudo carrée

Q

QSSPC	pour Quasi-steady-state photoconductivity
-------	---

R

RTA	Recuit thermique rapide
-----	-------------------------

S

SIMS	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire
SPE	Epitaxie en phase solide
SRH	Shockley-Read-Hall

T

TED	Diffusion accélérée tansitoire (pour transient enhanced diffusion)
TEM	Microscope électronique à transmission

Z

ZCE	Zone de charge d'espace
-----	-------------------------

μ

μ W-PCD	Microwave photoconductance decay
-------------	----------------------------------

INTRODUCTION

Un des enjeux majeurs du 21^{ème} siècle est d'arriver à faire face à un besoin croissant en énergie. Depuis 1971, la consommation mondiale en énergie primaire croît de façon continue. Les quelques points d'inflexion que nous retrouvons sur la Figure 0-1 sont principalement dus aux chocs pétroliers ou à la crise économique de 2009. Cette croissance est majoritairement supportée par les pays émergents qui ont encore représenté plus de 80% de l'augmentation de la consommation en 2013 [1].

Le besoin en énergie est ainsi devenu un problème de plus en plus crucial pour de nombreux pays, la consommation mondiale ayant atteint 13,1 milliards de tep (tonne d'équivalent pétrole) en 2011 ce qui représente $1,52 \cdot 10^{14}$ kWh ou encore 152 milliers de milliards de kilowattheures.

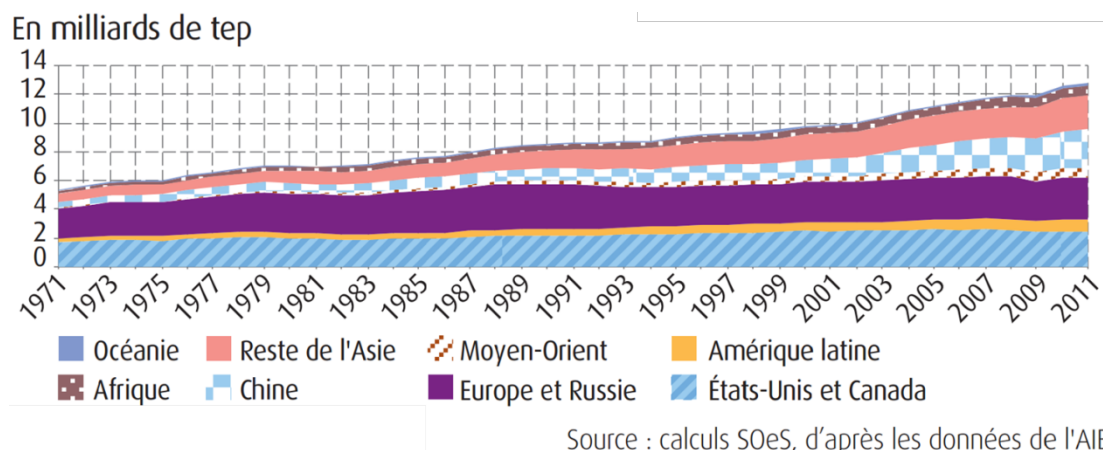


Figure 0-1 : Évolution de la consommation mondiale d'énergie primaire entre 1971 et 2011 en tonne d'équivalent pétrole (tep) (source [2]).

Malgré un recul de quatre points depuis 1971, les produits pétroliers représentent encore la principale source d'énergie en 2011, correspondant à 42% de la consommation mondiale. D'autres part, l'ensemble des ressources fossiles (charbon, gaz naturel, pétrole) correspond à plus de 65% de cette consommation [2]. Outre les réserves limitées de ces ressources non renouvelables dont l'épuisement se compte en centaines voir dizaines d'années pour le pétrole, leur exploitation participe fortement à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre.

Le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat confirme dans son dernier rapport que les activités humaines contribuent par le biais de l'augmentation des gaz à effet de serre à la hausse de la température moyenne de la surface du globe (augmentation de 0,72°C depuis 1951) [3]. En fonction des différents scénarii envisagés à long terme, cette hausse devrait se poursuivre dans les prochaines années de 1 à 4°C supplémentaires d'ici à

2100¹ [3]. Les conséquences de cette hausse de température sont difficiles à estimer, mais restent potentiellement très lourdes aussi bien sur le plan environnemental (fonte de la banquise, disparition de certaines espèces, modification des écosystèmes...) que sur le plan socio-économique (augmentation de la fréquence des phénomènes extrêmes (canicules, inondations, cyclones), accroissement des épidémies, récession économique...).

Face à ce constat, l'utilisation de l'énergie nucléaire qui n'entraîne aucune émission de gaz à effet de serre est une alternative possible à l'utilisation des énergies fossiles. Néanmoins, aucune solution à long terme n'a pour l'instant été trouvée pour le stockage des déchets radioactifs qui doivent rester sous contrôle pendant plusieurs siècles. De plus, d'un point de vue de la sécurité, cette énergie présente un risque non négligeable lorsqu'elle est mal contrôlée comme en témoignent les accidents de Three Mile Island, Tchernobyl et Fukushima.

De manière générale, la situation paradoxale de l'énergie au début du 21^{ème} siècle est très bien résumée dans la conclusion du « World Energy Outlook 2006 » de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) [4]:

"Le monde est confronté à une double menace liée à l'énergie : celle de ne pas disposer d'approvisionnements suffisants et sûrs à des prix abordables, et celle de nuire à l'environnement par une consommation excessive."

Dans ce contexte, le développement des énergies renouvelables apparaît comme un choix judicieux pour l'avenir. Les sources d'énergies renouvelables, définies comme les énergies dérivées de processus naturels en perpétuel renouvellement, sont nombreuses. La Figure 0-2 illustre la variété de ces ressources développées en France.

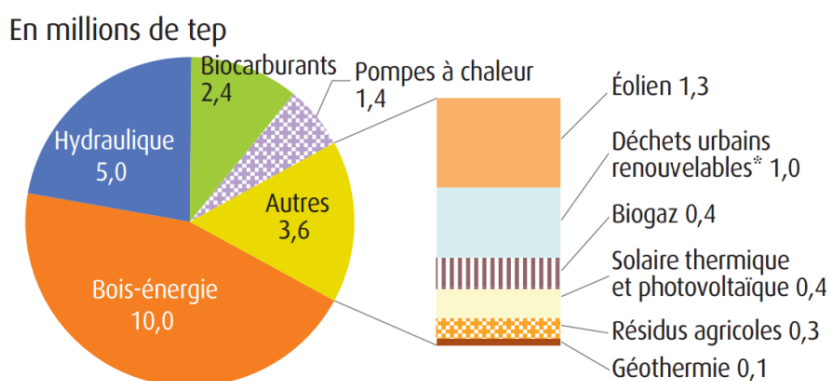


Figure 0-2 : Répartition de la production d'énergie renouvelable (22,4 Mtep) par filière en millions de tep (source [2] donnée de 2012).

Ces dernières années, la promotion des énergies renouvelables s'est faite en Europe principalement par la mise en place de systèmes de soutien qui reposent sur des tarifs d'achat

¹ Augmentation de 1 à 4°C de la température moyenne sur la période 2081-2100 par rapport à la période 1986–2005.

garantis. Ces mesures ont été prises dans le but d'atteindre une part d'énergie renouvelable de 20% dans la consommation totale en Europe d'ici 2020, et ainsi suivre les recommandations fixées par la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC), pour contenir la hausse des températures à moins de 2°C par rapport à l'ère préindustrielle [5].

En France, la directive 2009/28/CE impose un objectif de 23% d'énergie renouvelable d'ici à 2020. En 2011 cette part a déjà atteint 13,1% principalement par l'utilisation de l'énergie hydraulique et du bois-énergie (cf. Figure 0-2).

Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque possède un fort potentiel, même si elle a représenté moins de 5% de la production d'électricité renouvelable en France en 2011 [6]. En effet, les arguments pour développer cette énergie sont nombreux. Tout d'abord elle est inépuisable et abondante, le recouvrement de 5% des déserts suffirait à alimenter toute la planète [7]. Cette énergie a également l'avantage d'être disponible partout et non localisée dans un nombre restreint de pays comme c'est le cas du pétrole. De plus, son empreinte carbone est très faible. Cette dernière est comprise entre 16 et 32 grammes d'équivalent CO₂ par kilowatt-heure contre 300 à 1000 g/kWh pour une énergie produite à partir des combustibles fossiles [8]. Enfin, les systèmes photovoltaïques peuvent très bien être recyclés et permettent de récupérer l'énergie utilisée pour leur production à partir de 6 à 18 mois d'utilisation ce qui reste faible par rapport à leur durée de vie de plus de 30 ans.

Depuis quelques années, on assiste à un fort engouement pour cette technologie avec une croissance exponentielle de la puissance installée dans le monde, comme on peut le voir sur la Figure 0-3. On remarque que jusqu'en 2012 où le cap des 100 GW installés a été franchi, l'Europe a été le principal moteur de cette croissance. La Chine et le reste de l'Asie commencent aujourd'hui à prendre le relais.

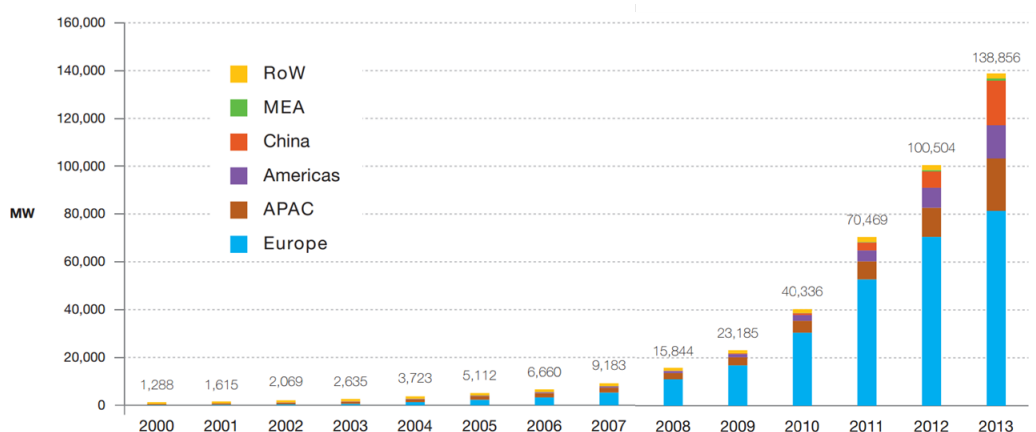


Figure 0-3 : Progression de la puissance photovoltaïque (MW) installée dans le monde entre 2000 et 2013 (source [9]).

Cette croissance fulgurante a tout d'abord été portée par une volonté politique et la mise en place de tarifs de rachat avantageux. Avec la baisse des coûts des composants photovoltaïques, on assiste maintenant à une baisse de ces tarifs de rachat. La réduction importante du prix de vente des modules entre 2011 et 2012 (de 0,95 USD/Wc à 0,69

USD/Wc [10]) a permis d'atteindre le seuil de parité réseau dans plusieurs pays. Ce seuil correspond au moment où le prix de l'électricité générée par les systèmes photovoltaïques devient inférieur au prix du marché de l'électricité. Il a ainsi déjà été franchi en Europe en Allemagne, en Italie, en Espagne et aux Pays-Bas [11]. Dès ce seuil franchi, l'énergie photovoltaïque devient compétitive et n'a plus besoin d'être subventionnée. Néanmoins, afin d'atteindre la parité réseau dans l'ensemble des pays, le coût des systèmes photovoltaïques doit encore être fortement réduit.

Différents leviers peuvent être utilisés pour réduire ces coûts. Les systèmes photovoltaïques comprennent en général plusieurs modules constitués de cellules interconnectées ainsi qu'un onduleur pour transformer le courant continu en courant alternatif. Au niveau de la cellule, la baisse du prix par watt crête peut se faire par une réduction des coûts de production ou l'amélioration du rendement.

Différentes technologies existent pour la fabrication des cellules, la transformation de l'énergie solaire en électricité pouvant se faire dans divers matériaux. Cependant la technologie dominante correspond aux cellules solaires en silicium cristallin, dites « cellules de première génération » qui représentent 90% du marché en 2014 [10].

PISTES DE RECHERCHE

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans l'objectif d'augmenter le rendement de ces cellules solaires en silicium cristallin tout en gardant un coût de production faible. Actuellement, les rendements de ces cellules sont majoritairement limités par la qualité électrique des surfaces et des zones dopées de la cellule. Pour améliorer l'efficacité de ces zones, différentes structures avancées de cellules sont actuellement étudiées telles que les cellules réalisées sur des substrats de silicium de type n à champ répulsif en face arrière dopé au phosphore ou les cellules à contacts arrières interdigités. Le développement de ces structures s'accompagne d'une complexification des procédés de fabrication et donc d'une augmentation des coûts de production. Un effort de simplification doit donc être réalisé sur ces procédés pour permettre une industrialisation à grande échelle de ces structures à haut rendement.

Cette thèse se propose ainsi d'étudier le procédé de dopage par implantation ionique avec un double objectif : améliorer la qualité électrique des zones dopées et simplifier les procédés de fabrication.

Le Chapitre I présentera l'état de l'art des cellules solaires en silicium cristallin. Le fonctionnement des cellules solaires et leurs principales limitations seront tout d'abord rappelés. Une attention particulière sera portée aux différentes sources de recombinaisons qui limitent la durée de vie des porteurs minoritaires dans la cellule. L'intérêt d'améliorer la qualité des zones dopées sera ensuite mis en évidence. Enfin, les différentes structures avancées de cellules seront détaillées.

Le Chapitre II sera consacré au dopage par implantation ionique. Après avoir présenté le principe de fonctionnement de ce dopage qui nécessite après implantation une étape d'activation thermique, deux techniques d'implantation différentes seront détaillées : l'implantation par faisceau d'ions et l'implantation par immersion plasma. Un état de l'art de l'utilisation de l'implantation ionique pour la réalisation des cellules solaires sera également présenté. Enfin, l'avantage de cette technique par rapport à la diffusion gazeuse sera discuté.

Le Chapitre III détaillera les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse. À cette occasion, le procédé de référence de fabrication des cellules solaires par diffusion gazeuse sera présenté. Ce chapitre décrira également les outils de caractérisation utilisés pour étudier les zones dopées formées par implantation ionique ainsi que les outils pour caractériser les cellules solaires complètes.

Le Chapitre IV sera consacré à la réalisation et à la caractérisation d'émetteurs et de champs arrières dopés par implantation ionique. Les deux techniques d'implantation présentées dans le chapitre II seront utilisées pour la réalisation de dopages au phosphore, au bore et à l'arsenic. Les jonctions implantées seront tout d'abord caractérisées par la mesure de leur résistance carrée et de leur profil de dopants. Leur qualité électrique sera également évaluée par la mesure de leur courant de saturation et de leur tension de circuit ouvert implicite. L'influence de trois variables sera étudiée : la température du recuit thermique d'activation, la dose de dopants implantés et le type de couches de passivation.

Enfin, le Chapitre V présentera l'intégration en cellules de ces jonctions dopées par implantation ionique. Deux structures de cellules seront étudiées : les cellules standard de type p avec un émetteur dopé au phosphore et les cellules de type n comprenant un émetteur dopé au bore et un champ arrière dopé au phosphore. Dans un premier temps, les principales étapes de développement et d'optimisation de ces cellules seront présentées. Puis les performances des cellules réalisées par implantation seront comparées à celles réalisées par les procédés de référence par diffusion gazeuse. Dans le cas des cellules de type n l'utilisation d'une implantation d'ions arsenic sera également testée pour la formation du champ arrière.

CHAPITRE I : CELLULES SOLAIRES EN SILICIUM CRISTALLIN

Cet état de l'art a pour but d'apporter les connaissances théoriques nécessaires à la bonne compréhension de cette thèse. Dans une première partie, le fonctionnement des cellules solaires en silicium cristallin ainsi que les différentes pertes limitant le rendement de conversion seront revus. Une attention particulière sera portée en deuxième partie sur les différentes sources de réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires. Enfin, les différentes voies d'améliorations de ces cellules seront discutées dans une troisième partie.

I. Fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium cristallin

La Figure I-1 représente la structure la plus classique des cellules solaires en silicium cristallin. Cette structure, formée sur une base en silicium de type p, sera notée « cellule standard » par la suite. Le détail du procédé de fabrication de ces cellules standard est rappelé dans le chapitre III § I.1.2. Elles sont principalement composées de :

- Une base, plaquette en silicium de type p (dopé au bore)
- Un émetteur de type n^+ (dopé au phosphore)
- Une zone de charge d'espace (ZCE) à l'interface entre l'émetteur et la base
- Un champ répulsif arrière : BSF (dopé à l'Aluminium)
- Une couche antireflet en face avant (ARC)
- Des contacts métalliques en face avant (Ag) sous forme de grille et en face arrière (Al) pleine plaque.

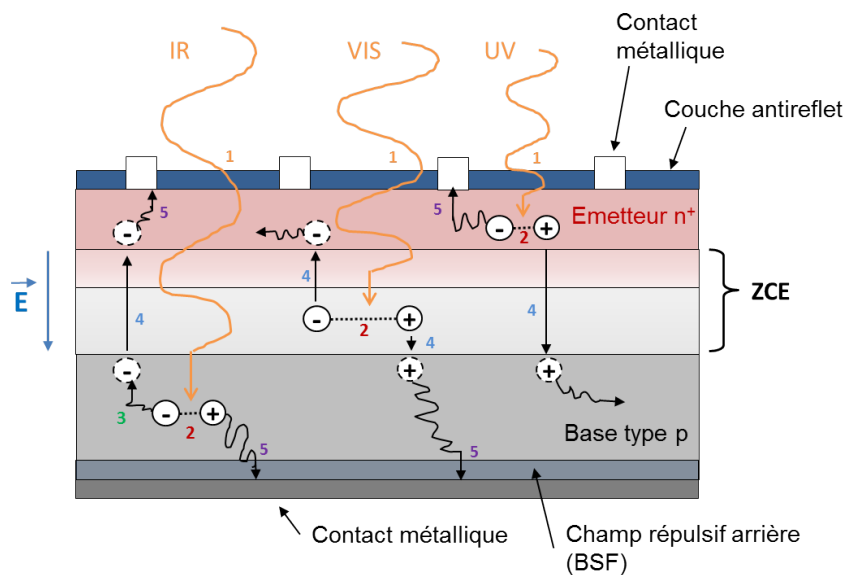


Figure I-1 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire « standard » de base de type p.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques peut être découpé en 5 étapes. Elles sont

numérotées et représentées sur la Figure I-1 dans le cas d'une cellule standard de type p.

Tout d'abord, les photons d'une énergie supérieure à E_g ($E_g=1,12\text{eV}$ dans le silicium cristallin à température ambiante) sont absorbés par le matériau ① créant une paire d'électron-trou dans l'émetteur de type n, dans la ZCE ou dans la base de type p ②. Les porteurs minoritaires, créés dans chacune des zones, diffusent ensuite jusqu'à la jonction ③, ils sont alors accélérés par le champ électrique, ce qui leur permet de traverser la ZCE ④. Une fois de l'autre côté, ils font partie des porteurs majoritaires, ils sont alors collectés au niveau des contacts métalliques ⑤, créant un courant de photogénération I_{ph} .

I.1 Équations de base : modèle à 2 diodes

Sous éclaircissement les cellules photovoltaïques peuvent être schématisées par le modèle à deux diodes présenté sur la Figure I-2.

Dans ce modèle, le générateur représente le courant photogénéré I_{ph} . Les courants de fuite, pouvant exister sur les bords de la cellule ou au travers de l'émetteur, sont modélisés par une résistance parallèle R_{shunt} . Les pertes résistives sont représentées par une résistance série, R_s , comprenant la résistance de l'émetteur, de la base, des lignes métalliques et des différents contacts métal/semi-conducteur. Enfin, deux diodes en parallèle modélisent le fonctionnement de la cellule sous obscurité et sous tension V .

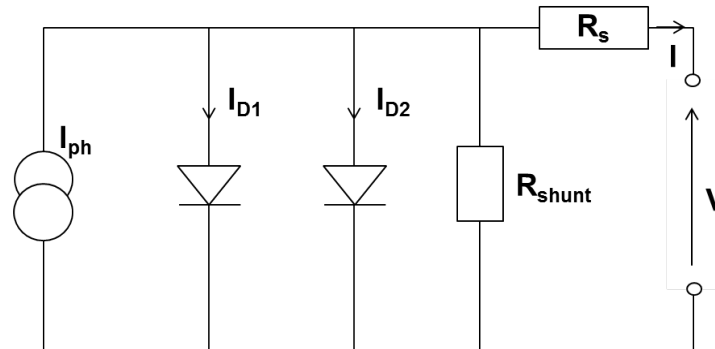


Figure I-2 : Schéma électrique équivalent de la cellule photovoltaïque, modèle à 2 diodes.

La première diode, D_1 , représente le courant de diffusion. Ce courant, I_{D1} , correspond aux porteurs majoritaires qui traversent la jonction sous l'effet de l'agitation thermique, tandis que la seconde diode, D_2 , décrit le courant dû aux phénomènes de recombinaison / génération et effet tunnel dans ZCE. Ces deux courants s'opposent au courant I_{ph} , leurs expressions sont détaillées ci-dessous :

$$J_{D1} = J_{01} \left[\exp\left(\frac{qV}{n_1 kT}\right) - 1 \right] \quad \text{et} \quad J_{D2} = J_{02} \left[\exp\left(\frac{qV}{n_2 kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I-1})$$

Avec : q : la charge élémentaire (en C)

k : la constante de Boltzmann (en J.K^{-1})

T : la température (en K)

J_{01} et J_{02} : les densités de courant de saturation (en A.cm^{-2})

n_1 et n_2 : les facteurs d'idéalité de la diode

Les densités de courant de saturation J_{01} et J_{02} sont indicatives des recombinaisons des porteurs minoritaires ayant lieu dans la base, dans l'émetteur et aux surfaces pour J_{01} et principalement dans la ZCE pour J_{02} . Ces paramètres sont donc inversement reliés à la qualité de ces différentes zones.

En prenant en compte les résistances parasites (R_s et R_{shunt}), l'expression complète du courant sous éclairement devient [12]:

$$J = J_{obs} - J_{ph} = J_{01} \left(\exp \left(\frac{qV - JR_s}{n_1 kT} \right) - 1 \right) + J_{02} \left(\exp \left(\frac{qV - JR_s}{n_2 kT} \right) - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_{shunt}} - J_{ph} \quad (I-2)$$

I.2 Paramètres électriques de la cellule photovoltaïque

La caractéristique $I(V)$ de la cellule, équivalente à la Relation (I-2), est représentée sur la Figure I-3. Par convention on considérera la cellule comme un composant actif avec un courant collecté, I , positif.

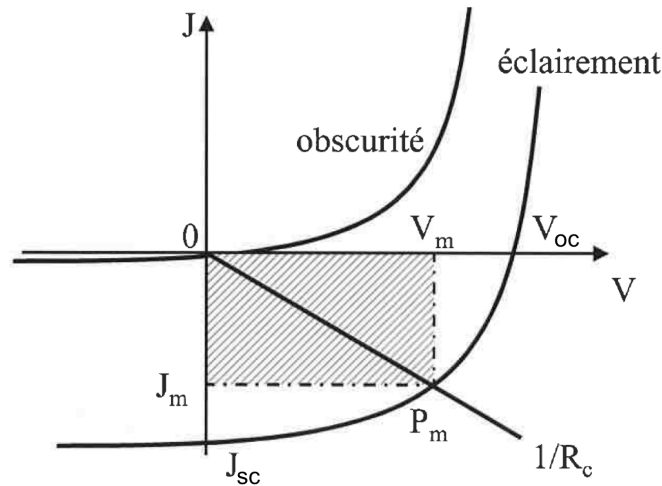


Figure I-3 : Caractéristique $I(V)$ d'une cellule sous obscurité et sous éclairement [13].

Plusieurs paramètres importants détaillés ci-dessous sont obtenus à partir de cette courbe.

La densité de courant de court-circuit, J_{sc} , est mesurée en condition de circuit fermé. Elle dépend principalement des paramètres optiques de la cellule (absorption, réflectivité...) ainsi que de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, L_{diff} , que l'on étudiera plus en détail dans le § II. Dans le cas d'une cellule idéale (sans résistances parasites), la densité de courant J_{sc} est décrite par la Relation (I-3).

$$J_{sc} \approx J_{ph} \quad (I-3)$$

Pour de fortes tensions, le terme correspondant au courant de recombinaison (diode D_2) dans la Relation (I-2) devient négligeable [14]. La tension de circuit ouvert, V_{oc} , est alors directement reliée au rapport entre les densités de courant J_{sc} et J_{01} par la Relation (I-4) (en considérant le cas d'une cellule idéale). Le courant de saturation J_{01} dépend des contributions de la base, de l'émetteur et du BSF (notés J_{0b} , J_{0e} et J_{0BSF}).

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_{01}} + 1 \right) \quad (I-4)$$

Le facteur de forme, FF, est le rapport de la puissance maximale débitée sur la puissance maximale théorique. Son expression est donnée par la Relation (I-5) avec J_m et V_m la densité de courant et la tension au point de puissance maximale. Il est limité par les pertes résistives et les courants parasites modélisés par les résistances R_s et R_{shunt} .

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (I-5)$$

Enfin le rendement de conversion, η , est le principal paramètre utilisé pour évaluer les performances d'une cellule. Il est défini comme le rapport de la puissance maximale, P_m , sur la puissance incidente, $P_{incidente}$ (cf. Relation (I-6)).

$$\eta = \frac{P_m}{P_{incidente}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{incidente}} \quad (I-6)$$

I.3 Limite de la structure standard

La limite maximale théorique du rendement des cellules solaires en silicium a été calculée à de nombreuses reprises au fil des années. La plupart des études convergent vers un rendement maximal d'environ 29% pour des cellules avec une unique jonction p/n [15][16][17].

Actuellement, les rendements mesurés en laboratoire sont encore loin de cette valeur limite, le maximum jamais atteint étant de 25,6%, rendement récemment obtenu par Panasonic avec une technologie basée sur l'hétérojonction avec des contacts situés en face arrière [18]. Les principaux mécanismes qui limitent le rendement réel des cellules à des valeurs inférieures à 26% peuvent être regroupés en 3 catégories : les pertes optiques, les pertes résistives et les pertes par recombinaison.

L'importance de chacun de ces mécanismes sur les pertes totales a été calculée par Aberle dans le cas d'une cellule standard de type p de 18,1% de rendement [19]. Les différentes contributions sont représentées en pourcentage sur la Figure I-4.

- Pertes optiques :

Les pertes optiques représentent une part importante des pertes totales de la cellule. Dans le cas d'une cellule standard, Figure I-4, ces pertes représentent déjà 34,6% en ne prenant en compte que l'ombrage dû à la métallisation et la réflectivité sur les zones non métallisées. À ceci, se rajoutent ensuite les pertes optiques en face arrière de la cellule (réflexion/transmission).

L'ombrage peut être diminué par la réalisation de cellules à contacts face arrière (IBC) (cf. partie III.2) ou par la réduction de la largeur des lignes métalliques. Les développements, continuellement effectués sur les techniques de métallisation, permettent de réduire de plus en

plus cette largeur. Il est aujourd'hui possible de réaliser des lignes de largeur inférieure à 40 μm , contre 60 à 100 μm il y a quelques années, tout en gardant des hauteurs suffisantes pour éviter toutes pertes par résistance de ligne. Ce type d'impression peut se faire par exemple par l'utilisation d'écrans stencil [20].

Concernant la réflectivité interne en face arrière, celle-ci est d'autant plus importante que l'épaisseur du substrat diminue. Pour un substrat mince de 80 μm , +4,7% peuvent être obtenus en relatif sur la densité de courant J_{sc} en améliorant la réflectivité interne de 70% à 100% [21].

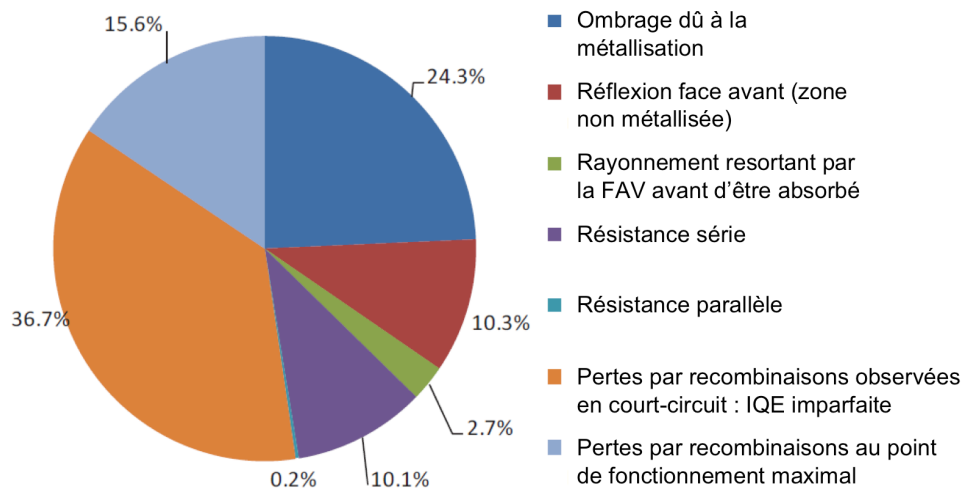


Figure I-4 : Pertes en pourcentage mesurées dans une cellule standard à son point de fonctionnement maximal en utilisant un modèle équivalent à une diode [19].

- Pertes résistives :

Les pertes résistives qui ne représentent qu'environ 10% des pertes dans l'étude présentée sur la Figure I-4, dépendent beaucoup de la structure de cellule utilisée. Elles peuvent avoir une forte influence sur le FF jusqu'à devenir le facteur limitant sur certaines structures de cellule comme les cellules à face arrière localement diffusée (PERL) [22].

- Pertes par recombinaison :

Enfin, la majorité des pertes mesurées sur une cellule standard provient des pertes par recombinaisons (cf. Figure I-4). Ces pertes sont dues aux recombinaisons des porteurs minoritaires ayant lieu aux différentes interfaces de la cellule, dans la base et dans les régions dopées (émetteur et BSF).

Pour faire face à ces recombinaisons, plusieurs améliorations peuvent être apportées sur la structure de la cellule, certains exemples seront détaillés dans la partie III.2. Dans le cadre de cette thèse, la qualité électrique des émetteurs et BSF, formés par implantation ionique, va directement dépendre de l'amplitude de ces recombinaisons. Afin de mieux comprendre leurs impacts par la suite, leurs fonctionnements et leurs origines sont détaillés dans la partie suivante.

II. Réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires

La longueur de diffusion des porteurs minoritaires, L_{diff} , correspond à la distance moyenne parcourue par ces porteurs (les électrons dans une base de type p) entre le moment où ils sont photogénérés et celui où ils se recombinent. Dans les cellules, cette grandeur peut fortement impacter le rendement de conversion η . Cet impact ne devient négligeable que si L_{diff} est largement supérieure à l'épaisseur de la plaquette, ce qui permet à tous les porteurs minoritaires d'atteindre la jonction avant d'être recombinés. Son expression est reliée à la durée de vie effective des porteurs minoritaires, τ_{eff} (en s), par la Relation (I-7) avec D_n la diffusivité des porteurs minoritaires (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

$$L_{diff} = \sqrt{D_n \times \tau_{eff}} \quad (\text{I-7})$$

Le coefficient D_n est lui-même relié à la mobilité des porteurs minoritaires, μ_{min} (en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$), par la relation d'Einstein :

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_{min} \quad (\text{I-8})$$

La durée de vie effective, τ_{eff} , correspond au temps qui sépare la génération et la recombinaison d'un porteur. Sa valeur est accessible expérimentalement par la technique IC-PCD détaillée dans le chapitre III § II.1.1. Dans une plaquette en silicium, τ_{eff} dépend à la fois des recombinaisons se produisant dans le volume et aux surfaces. On retrouve ces deux composantes dans la Relation (I-9) où τ_b représente la durée de vie volumique des porteurs de charge, S_{eff} la vitesse de recombinaison surfacique (en cm.s^{-1}) et W l'épaisseur de la plaquette. On considère ici que les vitesses de recombinaisons en face avant et face arrière de la plaquette sont identiques et égales à S_{eff} .

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S_{eff}}{W} \quad (\text{I-9})$$

Les différents mécanismes à l'origine de ces recombinaisons volumiques et surfaciques sont détaillés dans les paragraphes suivants.

II.1 Recombinaisons volumiques et passivations associées

La durée de vie volumique τ_b dépend de trois principaux mécanismes : les recombinaisons radiatives, les recombinaisons Auger et les recombinaisons par l'intermédiaire de défauts (recombinaisons par le mécanisme de Shockley-Read-Hall). τ_b s'exprime en fonction de la durée de vie associée à chacun de ces différents mécanismes par la Relation (I-10).

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (\text{I-10})$$

II.1.1 Recombinaison radiative

Les recombinaisons radiatives correspondent au phénomène inverse de l'absorption d'un photon. Un électron de la bande de conduction se recombine directement avec un trou de la bande de valence et libère son énergie sous forme de photon. Ce photon peut être absorbé à nouveau avant de sortir du cristal, recréant une paire électron-trou.

La durée de vie associée à ce phénomène est décrite par la Relation (I-11) avec p_0 et n_0 les concentrations respectives de trous et d'électrons à l'équilibre, B le coefficient des recombinaisons radiatives et Δn le niveau d'injection [23].

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(p_0 + n_0 + \Delta n)} \quad (I-11)$$

Les recombinaisons radiatives sont le procédé dominant dans les semi-conducteurs à gap direct. Elles deviennent négligeables dans les semi-conducteurs à gap indirect comme le silicium où l'émission d'un phonon simultanément au photon est nécessaire pour respecter la conservation du moment, rendant ce phénomène peu probable. Ainsi le coefficient B est beaucoup plus faible dans le silicium ($B \approx 5.10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [24]) que dans le GaAs ($B \approx 1.10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [25]) à gap direct.

II.1.2 Recombinaisons Auger

Les recombinaisons Auger font intervenir une troisième particule. L'énergie d'un électron qui se recombine avec un trou est absorbée par un autre porteur de charge (électron ou trou) sous forme d'énergie cinétique. Ce troisième porteur excité retourne ensuite à son état initial par interaction avec les phonons du réseau.

Une expression générique de la composante Auger de la durée de vie des porteurs est donnée par la Relation (I-12), où C_n et C_p sont les coefficients Auger et $n = n_0 + \Delta n$ et $p = p_0 + \Delta n$.

$$\tau_{Auger} = \frac{\Delta n}{C_n(n^2 p - n_0^2 p_0) + C_p(np^2 - n_0 p_0^2)} \quad (I-12)$$

Les coefficients C_n et C_p sont proches de $1.10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le silicium [23].

Les recombinaisons Auger augmentent avec le niveau de dopage et le niveau d'injection, elles peuvent devenir dominantes dans du silicium de bonne qualité pour des niveaux de dopage excédant les $5.10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ comme on le verra dans le § II.1.3.

II.1.3 Recombinaisons par l'intermédiaire de défauts

Enfin, le dernier mécanisme de recombinaison utilise des niveaux d'énergie dans le gap des semi-conducteurs, créés par la présence d'impuretés ou de défauts cristallographiques. Ces niveaux d'énergie vont faciliter les recombinaisons des porteurs minoritaires. Un électron de la bande de conduction peut être piégé sur un de ces niveaux et transiter ensuite plus facilement vers la bande de valence où il se recombine avec un trou, libérant son énergie sous forme de phonon. Ce mécanisme est décrit par la théorie de Shockley-Read-Hall (SRH)

développée indépendamment par Hall [26] puis par Shockley et Read [27].

Dans cette théorie, chaque piège est caractérisé par la position de son niveau en énergie E_t , ses sections efficaces de capture des électrons σ_n et des trous σ_p et enfin la densité de piège N_t . La composante de la durée de vie associée à ces recombinaisons SRH s'exprime par la Relation (I-13) avec τ_{n0} , τ_{p0} , n_1 et p_1 décrits par les Relations (I-14) et (I-15) et v_{th} la vitesse thermique des électrons.

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad (I-13)$$

$$\text{avec} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t} \quad \text{et} \quad \tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t} \quad (I-14)$$

$$\text{et avec} \quad n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \quad \text{et} \quad p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \quad (I-15)$$

Plus les niveaux d'énergie sont proches du milieu du gap plus le taux de recombinaison est élevé. Pour les niveaux d'énergie proches des bandes, une réémission thermique des porteurs de charge est plus probable [14]. La position du niveau d'énergie est spécifique à chaque type de défauts ou d'impuretés. Les principales impuretés et défauts rencontrés dans le silicium monocristallin Cz (qualité de Si utilisé dans cette thèse) sont détaillés dans la partie suivante.

Avant cela, il est également intéressant de regarder la contribution de chacun des précédents mécanismes sur la durée de vie volumique globale (τ_b) d'une plaquette de silicium. L'évolution des différentes durées de vie est représentée sur la Figure I-5 pour un niveau d'injection correspondant au fonctionnement standard des cellules ($\Delta n < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) en fonction du dopage du silicium (dopage de type p).

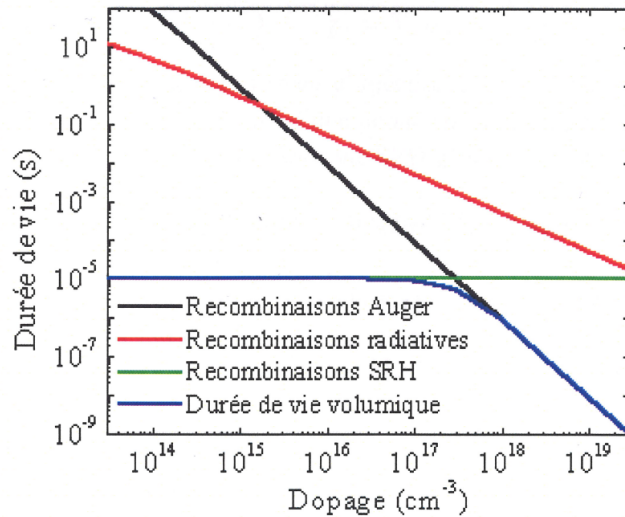


Figure I-5 : Évolution des durées de vie volumiques radiatives, Auger, SRH et global avec le dopage.

$$\tau_{SRH} = 10^{-5} \text{ s}, \Delta n = 10^{13} \text{ cm}^{-3} [13].$$

On remarque que les recombinaisons Auger sont dominantes pour des niveaux dopages supérieurs à 5.10^{17} at/cm³, concentration couramment atteinte dans les émetteurs ou BSF des cellules solaires. D'autre part, pour des niveaux de dopage inférieurs à 1.10^{17} at/cm³, niveaux que l'on retrouve dans la base des cellules, ce sont les recombinaisons SRH qui dominent et qui vont être responsables de la réduction de τ_b .

Afin d'améliorer la longueur de diffusion L_{diff} dans la base des cellules, les recombinaisons SRH peuvent être réduites par la neutralisation partielle (ou passivation) des défauts à l'origine des niveaux pièges. Les deux techniques couramment utilisées dans la fabrication des cellules pour passiver les défauts volumiques sont l'effet « getter » et l'hydrogénation (détaillées dans les parties II.1.5 et II.1.6).

II.1.4 Principaux défauts recombinants

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les défauts à l'origine des recombinaisons SRH ont un impact direct sur la L_{diff} et donc sur le rendement des cellules lorsqu'ils se situent dans la base. Pour des substrats en silicium Cz (substrats utilisés dans les chapitres suivants pour la réalisation des cellules solaires) la présence de ces défauts reste limitée. Les quelques défauts présents peuvent être classés en deux catégories, les défauts ponctuels comme les impuretés métalliques ou non et les défauts étendus comme les boucles de dislocation.

- Impuretés métalliques :

Les impuretés métalliques dissoutes dans le silicium induisent généralement des niveaux profonds (proche du milieu du gap) dans la bande interdite [28]. Les impuretés telles que le Fe et le Cr ont été identifiées comme de virulents centres de recombinaisons dans le silicium [13]. Avec les autres éléments des colonnes du tableau périodique inférieures à 8, le Fe et le Cr se placent en position interstitielle dans le réseau cristallin, introduisant des niveaux d'énergie donneurs dans le gap du silicium. Ces types de pièges ont un pouvoir recombinant plus important dans un silicium de type p que de type n, mais dégradent dans les deux cas le rendement des cellules au-delà d'une certaine concentration (une concentration supérieure étant tolérée dans le silicium de type n) [29]. Dans le cas de plaquettes Cz dopées de type p au bore avec une concentration $N_A=10^{15}$ cm⁻³, la concentration en fer influence le rendement à partir de 10^{14} at.cm⁻³ [13].

- Impuretés non métalliques :

Les impuretés non métalliques peuvent être neutres (O, C..) ou dopantes (impuretés appartenant aux colonnes III (B, Al..) ou V (P, As..)).

Les impuretés neutres sont électriquement inactives, mais peuvent s'associer à d'autres défauts pour former des complexes recombinants. L'impureté neutre la plus présente dans le silicium Cz est l'oxygène, avec des concentrations en oxygène comprises entre 10^{17} et 10^{18} at/cm⁻³ [30], dépassant celles observées dans le silicium multicristallin, mc-Si [31]. L'oxygène est fortement néfaste dans les substrats de type p à cause de la formation de

complexes bore-oxygène, BO_{i2} . Ces complexes sont responsables de la dégradation des cellules sous éclairage (notée LID pour light induced degradation) pouvant réduire le rendement des cellules de 1 à 3%_{abs} [32][33]. D'autre part la présence de précipités d'oxygène, pouvant se former au cours des différents traitements thermiques réalisés pendant la fabrication des cellules, peut également introduire des niveaux profonds dans le gap [30].

Enfin, les impuretés dopantes sont présentes dans la base des cellules qu'à des concentrations inférieures à 10^{17} at/cm^3 et n'ont que peu d'impact sur la durée de vie des porteurs minoritaires. Mais leurs interactions avec les impuretés métalliques ou avec l'oxygène (cf. complexes BO_{i2} ci-dessus) peuvent réduire de manière significative la durée de vie τ_{SRH} . Le cas le plus courant d'interaction avec les impuretés métalliques est la formation de paires fer-bore, FeB, pouvant limiter τ_{SRH} à seulement 5 μs pour une concentration $[\text{FeB}]$ de 10^{12} cm^{-3} [34].

- Défauts cristallographiques :

Les plaquettes en silicium Cz contiennent quelques défauts étendus comme les dislocations. Ces dislocations sont principalement dues à la présence de précipités d'oxygène [35], mais peuvent également provenir des différentes étapes de fabrication de la cellule comme lors du sciage des plaquettes [13]. Ces types de défauts sont globalement peu actifs, mais peuvent être décorés de précipités métalliques fortement recombinaisons et ainsi impacter la durée de vie des porteurs minoritaires.

Une étude plus détaillée sera faite sur les défauts cristallographiques (ponctuels et étendus) dans le chapitre II où l'on s'intéressera à leurs formations et évolutions lors du dopage par implantation ionique.

II.1.5 Effet getter

La passivation des défauts par effet getter correspond au piégeage des impuretés dans une zone inactive de la cellule. C'est un mécanisme en trois étapes qui commence par le passage des impuretés en position interstitielle, la diffusion rapide vers les sites de piégeage, et enfin leur capture sur ces sites par des phénomènes de précipitation ou de ségrégation.

L'effet getter peut être interne (site de piégeage dans le volume) ou externe (site de piégeage en surface au niveau de l'émetteur ou des zones dopées). Pour la réalisation des cellules solaires, l'effet getter externe est favorisé car tout le volume des cellules est actif. Trois procédés sont couramment utilisés lors de la fabrication des cellules :

- l'effet getter par diffusion phosphore
- l'effet getter par diffusion bore [36]
- l'effet getter par l'alliage Al-Si formé lors de la prise de contact par la pâte à base d'aluminium en face arrière des cellules [13].

La diffusion phosphore qui est la plus connue permet de diminuer la concentration en impuretés telles que le fer, le chrome ou le cuivre [37], et ainsi d'augmenter la durée de vie τ_b des porteurs minoritaires d'une plaquette Cz jusqu'à un facteur cinq [38]. L'injection d'auto-

interstitiels de Si lors de la diffusion phosphore favorise la dissolution des précipités métalliques et le passage des impuretés en position interstitielle. La précipitation se fait ensuite dans la zone dopée n^+ au niveau des précipités SiP ou des dislocations engendrées par la présence d'atomes de phosphore [39].

L'effet getter interne peut se faire dans le silicium au niveau des précipités d'oxygène [35][40] ou des défauts cristallographiques. Il est parfois bénéfique si les impuretés métalliques sont confinées dans de petites densités de précipités plutôt que dissoutes dans le volume en position interstitielle.

Enfin, l'effet getter par implantation ionique a déjà été étudié pour des applications en microélectronique. L'implantation d'atomes d'hélium suivi d'un recuit thermique favorable permet de piéger le fer au niveau des dislocations et cavités formées lors de l'implantation [41]. Cet effet est également observé après diverses implantations comme l'implantation d'ions antimoine ou de molécules de germanium [42][43].

Récemment, l'impact de l'implantation d'ions phosphore sur l'effet getter du fer dans les cellules solaires a été étudié par Vähänissi [44]. Une diminution de la concentration en fer interstitiel a été mesurée suite à la réalisation d'un émetteur phosphore par implantation ionique. Cependant, l'effet reste fortement dépendant des conditions du recuit d'activation du phosphore. Dans certains cas, il semble que la ségrégation du fer se réalise dans le volume et non en surface, entraînant une forte chute de la durée de vie de la base.

II.1.6 Hydrogénation

La seconde technique de passivation utilisée dans le procédé de fabrication des cellules solaires est l'hydrogénation. L'hydrogène permet de neutraliser les centres de recombinaisons dans le silicium en comblant les liaisons pendantes des défauts cristallographiques et en interagissant avec les impuretés pour former des complexes inactifs [45].

Dans le procédé standard de fabrication des cellules, l'hydrogène provient principalement de la couche antireflet $\text{SiN}_x\text{:H}$ fortement hydrogénée [46]. La diffusion de l'hydrogène dans le volume intervient lors du recuit des pâtes métalliques déposées par sérigraphie (recuit utilisé pour prendre le contact au travers des couches diélectriques en face avant et former le BSF en face arrière). Lors de ce recuit, la diffusion de l'hydrogène se fait sous forme d'ions H^+ , elle est favorisée par la présence de lacunes [47].

On notera tout de même que l'hydrogène peut aussi activer des impuretés neutres comme le carbone en formant des complexes recombinaisons (H-C) [48] et jouer un rôle de catalyseur dans la formation de certains défauts. Le meilleur exemple est l'augmentation de la formation de donneurs thermiques en présence d'hydrogène [49].

II.2 Recombinaisons surfaciques et passivations associées

II.2.1 Théorie de Shockley-Read-Hall

Dans le cas d'un substrat de bonne qualité, ce sont les recombinaisons surfaciques qui limitent la durée de vie effective. Comme pour les recombinaisons SRH, elles utilisent des niveaux pièges dans le gap, provoqués cette fois-ci par les défauts présents en surface (liaisons pendantes).

Ces recombinaisons sont caractérisées par la vitesse de recombinaison surfacique, S_{eff} , qui est définie de manière similaire à τ_{eff} comme le rapport du taux de recombinaison surfacique U_s sur Δn_s le niveau d'injection en surface (cf. Relation (I-16)).

$$S_{eff} = \frac{U_s}{\Delta n_s} \quad (I-16)$$

Le taux de recombinaison U_s s'exprime selon la théorie SRH par la Relation (I-17) pour un unique niveau d'énergie piège E_t , où n_s et p_s représentent les concentrations en électron et trou à la surface et D_{it} la densité d'états d'interface.

$$U_s = \frac{(n_s p_s - n_i^2) \times v_{th}}{\frac{n_s + n_1}{\sigma_p} + \frac{p_s + p_1}{\sigma_n}} D_{it} \quad (I-17)$$

Expérimentalement, la mesure de S_{eff} peut être déduite de celle de τ_{eff} en utilisant la Relation (I-9) (cf. chapitre III § II.1.1). Cette mesure expérimentale prend aussi en compte les recombinaisons qui se produisent dans le volume proche de la surface. En cas de présence d'un émetteur, S_{eff} est relié à la densité de courant de saturation de l'émetteur, J_{0e} , par la Relation (I-18) où N_A est la densité de dopants accepteur.

$$S_{eff} = \frac{J_{0e}(N_A + \Delta n)}{qn_i^2} \quad (I-18)$$

En présence d'une zone dopée on privilégiera la mesure du J_{0e} par rapport à celle S_{eff} . La technique de mesure de ce J_{0e} est détaillée dans le chapitre III § II.1.1.

Les courants de saturation de l'émetteur (J_{0e}) ou du BSF en face arrière (J_{0BSF}) sont fortement impactés par les recombinaisons en surface ou plus précisément par les recombinaisons à l'interface silicium/diélectrique en présence d'une couche de passivation ou à l'interface silicium/métal sous les lignes de métallisation. Ce sont ces recombinaisons qui vont limiter la tension de circuit ouvert des cellules comme évoqué précédemment par la Relation (I-4).

Selon la Relation (I-17), les recombinaisons surfaciques peuvent être réduites par deux moyens différents : soit diminuer de la densité d'états d'interface D_{it} , soit réduire la concentration d'un des deux porteurs libres au niveau de la surface, ce qui peut se faire par l'application d'un champ électrique. Ces deux types de passivations surfaciques sont détaillés

dans les parties suivantes. En pratique elles sont souvent combinées comme lors de la réalisation d'un BSF dopé au phosphore et passivé par une couche de SiN_x .

II.2.2 Réduction de la D_{it}

Une des méthodes les plus efficaces pour réduire la D_{it} , est la croissance d'un oxyde thermique SiO_2 . Lors de la croissance, les premières couches de la surface, les plus endommagées, sont consommées et rendues électriquement inactives. Cette technique permet de diminuer fortement la quantité de défauts et de réduire la D_{it} de $7.10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ sur un substrat nu à $1.10^9 \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ avec un oxyde thermique [50].

L'inconvénient de cette passivation, pour la réalisation des cellules solaires, est l'instabilité de la couche sous rayonnement UV et en température. Une des solutions qui permet d'atteindre des niveaux de passivation équivalents à l'oxyde épais tout en étant stable sous UV, est la croissance d'un oxyde mince ($\sim 10 \text{ nm}$) recouvert d'une couche de nitrure de silicium SiN_x ($\sim 60 \text{ nm}$) déposée par PECVD [51][52].

La réduction de la D_{it} peut également se faire par le dépôt de couches fortement hydrogénées telles que le nitrure de silicium a- $\text{SiN}_x\text{:H}$ ou le carbure de silicium a- SiC:H . L'hydrogène contenu dans ces couches va venir passiver les liaisons pendantes et ainsi réduire la quantité de défauts actifs en surface. L'utilisation du SiN_x est moins efficace sans oxyde thermique, mais permet tout de même d'atteindre des D_{it} proches des $1.10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ pour certaines conditions de dépôt [53]. L'avantage du SiN_x sur les autres couches hydrogénées est qu'il joue également le rôle de couche antireflet (ARC).

II.2.3 Passivation par effet de champ

La deuxième technique de passivation de la surface consiste à réduire la concentration d'un des deux porteurs libres par l'application d'un champ électrique. Cet effet de champ répulsif peut être réalisé par la variation du dopage du silicium au niveau de la surface. On retrouve cette variation de dopage lors de la réalisation des émetteurs des cellules avec une variation du type de dopage (jonction p/n) ou en réalisant un surdopage (jonction de type p^+/p ou n^+/n), appelé BSF si ce surdopage est réalisé sur la face arrière.

La passivation par effet de champ peut également se faire par le dépôt de couches diélectriques chargées. L'exemple le plus connu est le dépôt de couches de SiN_x , déposées par PECVD, qui sont chargées positivement avec une quantité de charges fixes, Q_f , suffisante pour réaliser un effet de champ ($Q_f \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [54]). Cet effet s'ajoute à celui de la passivation par hydrogénation, mais n'est bénéfique que pour la passivation d'une surface de silicium de type n. En effet, après dépôt d'une couche de SiN_x sur une zone dopée de type p^+ , on observe une passivation médiocre, car la présence des charges positives entraîne la création d'une couche d'inversion négative sous le SiN_x augmentant la recombinaison des trous [55].

De bonnes qualités de passivation ont par contre été mesurées sur des zones de type p^+ en utilisant le dépôt de couches d' Al_2O_3 [55] grâce à la présence d'une quantité de charges fixes négatives importantes ($Q_f < -3.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [56]).

III. Voies d'amélioration de la structure standard

Cette partie vise à présenter les différentes améliorations que l'on peut apporter aux cellules standard présentées en Partie I pour réduire les pertes optiques et les pertes par recombinaison. Ces améliorations vont principalement porter sur l'émetteur en face avant, sur la structure de la face arrière et sur le type de substrat.

III.1 Optimisation de l'émetteur

Comme évoqué précédemment, le V_{oc} des cellules est directement lié aux recombinaisons se produisant en surface et dans les différentes parties du volume (émetteur, base, BSF) par l'intermédiaire des courants de saturation (J_{0e} , J_{0b} et J_{0BSF}). Si on laisse de côté l'amélioration évidente de la tension en circuit ouvert par l'utilisation de couches de passivation plus performantes, l'optimisation du profil de l'émetteur, détaillé ci-dessous, est une autre voie qui peut potentiellement apporter un gain significatif sur les performances des cellules.

La technique actuellement utilisée pour la métallisation des cellules standard (dépôt de pâtes métalliques par sérigraphie) augmente fortement la vitesse de recombinaison en surface, S_{eff} , dans les zones métallisées. Le J_{0e} étant fortement dépendant de S_{eff} , il diffère pour un même émetteur selon que la surface de la plaquette soit passivée par une couche diélectrique (S_{eff} proche des 500 cm/s) ou qu'elle soit en contact avec la métallisation ($S_{eff} > 10^6$ cm/s). Le J_{0e} s'exprime ainsi en fonction de deux composantes, $J_{0e_m\acute{e}tal}$ et J_{0e_passiv} . L'évolution de ces deux composantes en fonction du profil de dopants de l'émetteur (concentration et profondeur) est différente comme illustré sur la Figure I-6. Dans le cas d'une surface passivée, les plus faibles courants de saturation sont obtenus pour les émetteurs peu concentrés et peu profonds. Tandis que pour une surface métallisée, les meilleurs $J_{0e_m\acute{e}tal}$ sont obtenus pour des jonctions profondes (entre 2 et 10 μm en fonction de la concentration de dopants en surface).

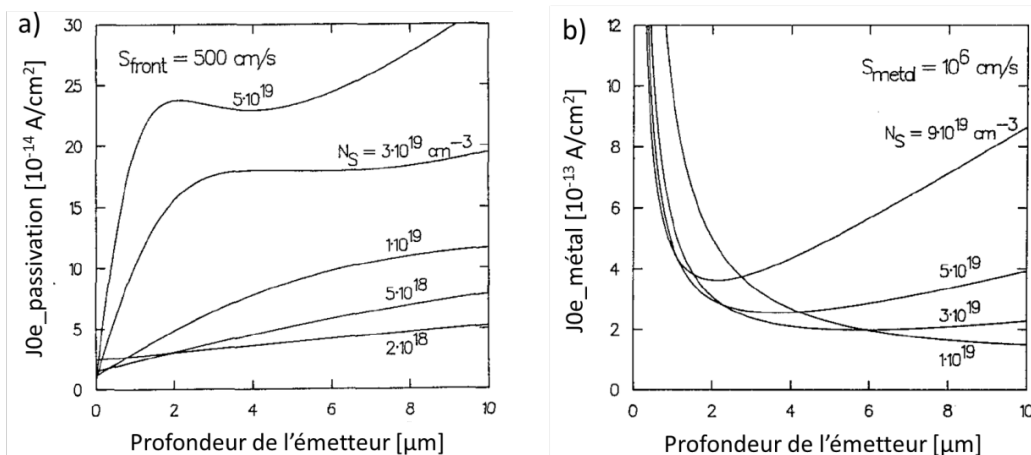


Figure I-6 : Évolution du J_{0e} d'un émetteur n^+ en fonction de sa profondeur et de sa concentration de dopants en surface N_S pour (a) une zone passivée par un oxyde thermique ($S_{eff} = 500$ cm/s) et (b) une zone métallisée fortement recombinante ($S_{eff} = 10^6$ cm/s) [57].

Cette différence d'optimum entre les deux composantes a donné naissance aux émetteurs dits « sélectifs » qui consistent en la formation d'un émetteur mince n^+ (peu profond) dans les zones passivées et un émetteur profond n^{++} sous les contacts métalliques (cf. schéma Figure I-7). Comme on le verra dans la partie suivante (§ III.2) l'utilisation de ce type d'émetteur apporte un gain important aussi bien en courant qu'en tension.

En l'absence de différenciation spatiale de l'émetteur, même si le J_{0e_passiv} peut être amélioré par des émetteurs plus minces ou moins concentrés, le J_{0e} global est rapidement limité par les recombinaisons surfaciques se produisant dans les zones métallisées [58]. Néanmoins, les récents développements des pâtes de métallisations ont fortement réduit ces recombinaisons permettant aujourd'hui d'utiliser des émetteurs de plus en plus « légers » (émetteur mince ou peu concentré correspondant à des résistances carrées plus élevées). À titre d'exemple, les émetteurs homogènes par diffusion $POCl_3$ étaient il y a encore quelques années limités à des résistances carrées, R_{sheet} , de $65 \Omega/\square$ alors que des émetteurs de $80 \Omega/\square$ sont couramment utilisés aujourd'hui.

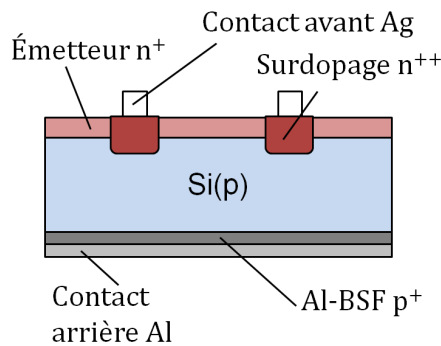


Figure I-7 : Schéma d'une cellule à émetteur sélectif.

On peut toutefois noter que l'utilisation d'émetteurs plus « légers » entraîne une augmentation des pertes résistives dans la cellule par une augmentation de la résistance carrée de l'émetteur et de la résistance de contact. Cette augmentation peut cependant être compensée par une optimisation du motif de métallisation et par une amélioration de la prise de contact par les pâtes métalliques. C'est pourquoi ces dernières années le développement des pâtes de sérigraphie a également porté sur la prise de contact d'émetteurs faiblement dopés. Ainsi de bons contacts sont aujourd'hui obtenus sur des émetteurs de résistance carrée supérieure à $100 \Omega/\square$ [59].

Ces développements offrent aujourd'hui la possibilité d'utiliser un plus large choix de profils d'émetteur. Ce choix augmente encore d'un cran dans le cas de l'utilisation de techniques de métallisation avancées comme la métallisation à base de Nickel-Cuivre qui permet de contacter des émetteurs avec une concentration en surface de $4.10^{18} \text{ at/cm}^3$ [60][61].

Dans ce contexte, la possibilité de varier et de contrôler la concentration et la profondeur des émetteurs apparaît comme un point clé des améliorations futures. Les possibilités de variations étant limitées dans le cas d'un dopage par diffusion gazeuse, technique

historiquement utilisée pour la réalisation des cellules, le développement de nouvelles techniques de dopage semble important. Le dopage par implantation ionique qui permet un contrôle précis du profil de dopants est la voie qui a été choisie dans cette thèse.

III.2 Vers des procédés de plus en plus complexes

- De même que pour la face avant, où le passage d'un émetteur homogène à un émetteur sélectif augmente le V_{oc} des cellules de 14 mV (cf. Tableau I-1), la différenciation du BSF entre les zones passivées et les zones métallisées (formation d'un « BSF sélectif ») permet d'augmenter la tension de circuit ouvert. Cette différenciation du BSF a donné naissance aux structures de type PERC ou PERL présentées sur la Figure I-8a avec une alternance de zones passivées par le dépôt de couches diélectriques et de zones métallisées avec la présence d'un BSF localisé sous les contacts. Des V_{oc} de 652 mV ont déjà été obtenus par cette structure en gardant une approche industrielle (cf. Tableau I-1), mais la réalisation d'une face arrière polie ainsi que d'un BSF localisé, qui implique des étapes d'irradiation laser, complexifie le procédé de fabrication.

- La structure PERT présentée sur la Figure I-8b évite la localisation spatiale du BSF avec la formation d'un BSF dopé de manière homogène sur toute la face arrière. Dans le cas de la réalisation du dopage par diffusion gazeuse haute température, cette structure implique la présence de deux étapes réalisées à haute température pour les diffusions bore (BBr_3) et phosphore ($POCl_3$).

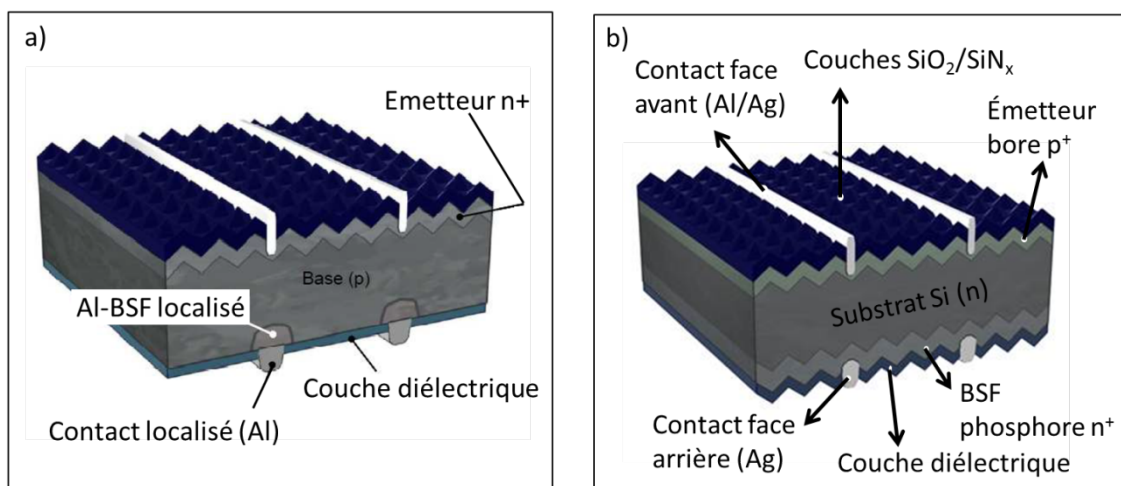


Figure I-8 : Schéma d'une cellule a) PERC ou PERL avec des contacts et un BSF localisés en face arrière et b) PERT sur Si de type n avec un BSF dopé au phosphore homogène.

L'avantage des cellules de type PERT prend tout son sens lorsqu'elles sont réalisées sur du silicium de type n. Le silicium de type n, encore peu développé dans l'industrie photovoltaïque pour des raisons historiques, possède de nombreux avantages par rapport au silicium de type p. Tout d'abord la dégradation sous éclairnement (LID), observée sur les cellules de type p, n'existe pas sur les cellules de type n (substrat dopé au phosphore), car cette dégradation résulte de la formation de complexes bore-oxygène [32]. De plus, les

substrats de type n sont moins sensibles aux impuretés métalliques [28] et possèdent un fort potentiel en durée de vie. Le Tableau I-2 donne une première idée du gain en V_{oc} accessible en passant d'un substrat de type p à type n avec la structure PERT.

Un autre avantage de la structure PERT réside dans son caractère bifacial. Avec la possibilité de réaliser une grille de métallisation en face arrière comme en face avant, la cellule bénéficie de l'éclairement des deux faces, ce qui augmente considérablement le potentiel de rendement (en kWh/kWp) une fois les cellules assemblées en module [62]. Pour toutes ces raisons, la structure PERT de type n a été récemment identifiée comme un candidat prometteur pour atteindre les hauts rendements tout en gardant un procédé bas coût. Des rendements de plus de 20% ont déjà été obtenus par cette structure sur une ligne préindustrielle [63] (cf. Tableau I-1).

- La structure IBC, présentée sur la Figure I-9, permet de son côté d'améliorer la densité de courant de court-circuit avec la suppression totale de l'ombrage en face avant. La prise de contact sur l'émetteur et sur la base se fait en face arrière, sur les zones dopées en alternance p^+ et n^+ . Ces cellules sont généralement réalisées sur silicium de type n car une bonne longueur de diffusion est nécessaire dans le volume afin que les porteurs puissent atteindre la jonction située sur la face arrière. Le gain en courant obtenu par cette structure est de plus de 2 mA/cm^2 par rapport à une cellule PERT de type n comme illustré sur le Tableau I-1.

Le point négatif de cette structure est le grand nombre d'étapes technologiques nécessaires pour la localisation des zones dopées en face arrière. Le supplément en coût, apporté par ces étapes, contrebalance difficilement le gain en rendement.

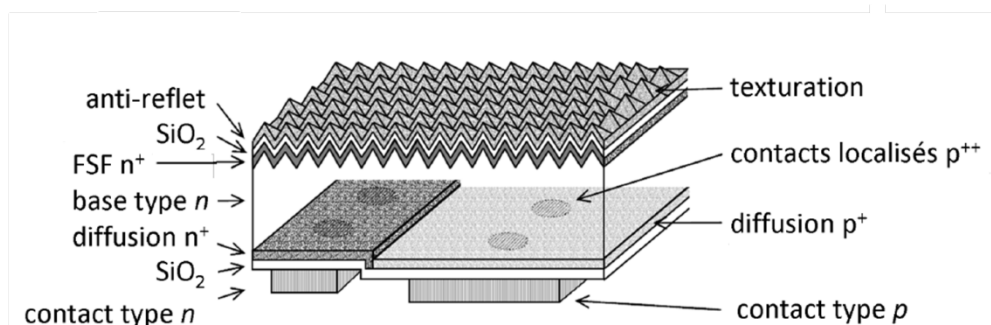


Figure I-9 : Schéma d'une cellule IBC avec alternance en face arrière de zones dopées p^+ et n^+ [64].

- Un dernier type de structures à haut rendement est la structure hétérojonction (Si-HJ) qui utilise une jonction p/n entre une couche de silicium amorphe hydrogéné a-Si:H et le silicium cristallin c-Si. Le point fort de cette structure, étudiée depuis les années 90 par Sanyo, est l'utilisation d'un procédé entièrement basse température ($< 200^\circ\text{C}$) et l'obtention de très faibles recombinaisons de surface. La combinaison de cette technologie avec le concept des cellules à contacts face arrière (Si-HJ IBC) présenté sur la Figure I-9 a permis à Panasonic d'atteindre le plus haut rendement mesuré en laboratoire de 25,6% [18]. Ce rendement est cependant atteint au prix d'un procédé complexe.

Par la suite, nous nous sommes focalisés sur les cellules dites « homojonction » où la

jonction p/n se situe dans le silicium cristallin.

▪ Bilan des voies d'améliorations des cellules homojonctions:

Les performances typiques des structures améliorées sont présentées dans les deux tableaux ci-dessous. Le premier tableau donne une idée des rendements obtenus en gardant une approche industrielle (moyens technologiques proches de ceux d'une ligne de production et substrats de qualité standard (Cz) et de grandes surfaces, 240 cm²), tandis que le second récapitule les plus hauts rendements obtenus par ces structures. Ces hauts rendements doivent être nuancés par la grande complexité des procédés utilisés pour la réalisation de ces cellules avec des étapes parfois non transférables à l'industrie.

**Tableau I-1 : Bilan des caractéristiques I(V) de cellules représentatives des différentes structures :
approche de type industrielle (grande surface : 240 cm²)**

Structure	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]	Qui ?	Ref.
Type p standard	36,2	623	79,7	18,0	Innovalight	[65]
Type p émetteur sélectif	37,0	637	78,9	18,6	Konstanz Univ.	[66]
PERC type p	37,4	652	79,0	19,3	Bosch Solar E.	[67]
PERT type n	39,2	652	78,3	20,0	ECN	[63]
IBC type n	41,8	647	77,9	21,0	ISC Konstanz	[68]

**Tableau I-2 : Bilan des caractéristiques I(V) de cellules représentatives des différentes structures :
approche haut rendement**

Structure	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [mV]	FF [%]	η [%]	Surface [cm ²]	Qui ?	Ref.
PERL type p	40,3	667	76,1	20,5	4	ISE	[69]
PERT type p	41,0	635	80,2	20,9	4	UNSW	[70]
PERT type n	40,3	687	75,9	21,1	4	UNSW	[71]
IBC type n	40,5	721	82,9	24,2	155	SunPower	[64]

Les structures PERT et IBC obtiennent les plus hauts rendements des deux tableaux. Néanmoins le principal frein à l'industrialisation massive de ces deux structures reste la complexité de leurs procédés de fabrication par rapport à ceux d'une cellule standard. La complexité provient principalement de la localisation du dopage. En effet, celui-ci doit être soit réalisé sur une seule des deux faces (cellule PERT), soit localisé au sein d'une face (cellule IBC), alors que la technique de diffusion gazeuse usuellement utilisée pour le dopage des cellules solaires conduit au dopage simultané de toutes les faces de la plaquette.

Pour conclure, cet état de l'art met en évidence la nécessité de simplifier les procédés de fabrication par le développement de nouvelles techniques de dopage. Dans ce sens, plusieurs voies ont été identifiées ces dernières années : l'utilisation du dopage par irradiation laser à partir de diverses sources dopantes [72][73][74], la co-diffusion afin de diffuser plusieurs

espèces lors de la même étape haute température [75][76] et enfin l'implantation ionique qui permet non seulement de réaliser des dopages localisés, mais aussi de contrôler le profil de dopants implantés, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II : L'IMPLANTATION IONIQUE POUR LES CELLULES SOLAIRES

L'implantation ionique est une technique d'introduction d'impuretés étrangères dans un matériau cible. Utilisée dès 1954 par Schockley, elle a rapidement remplacé les anciennes techniques de dopage des semi-conducteurs en microélectronique.

Ce chapitre revient tout d'abord sur son principe de fonctionnement, incluant la génération et la guérison des défauts, mais aussi l'activation et la diffusion des espèces implantées. Deux techniques d'implantation ionique différentes, utilisées dans cette thèse, seront détaillées dans une seconde partie, la technique dite « traditionnelle » d'implantation par faisceaux d'ions et une technique plus récente, l'implantation par immersion plasma. Enfin, une dernière partie sera consacrée aux différentes utilisations du dopage par implantation ionique pour la fabrication des cellules solaires. Les avantages et inconvénients par rapport au dopage par diffusion gazeuse seront discutés.

I. Principe du dopage par implantation ionique

Le principe de base de l'implantation ionique est la vaporisation puis l'ionisation de l'espèce à planter avant son accélération et son introduction dans le matériau cible. Le fonctionnement détaillé des deux principales techniques d'implantation sera présenté en partie II. Dans toute cette première partie, les principes évoqués sont valables pour les deux techniques d'implantation. Les exemples et illustrations seront par contre donnés pour le cas d'une implantation standard par faisceau d'ions.

Lors du dopage du silicium, l'impact des ions dopants (bore, phosphore, arsenic...) sur le silicium cristallin engendre un nombre de défauts importants dans la maille cristalline. La génération de ces défauts ainsi que leur guérison lors d'un recuit thermique sont détaillées ci-dessous dans le § I.1. Ce recuit thermique est nécessaire dans le cas du dopage par implantation ionique pour « activer » les atomes dopants introduits dans le matériau. Les procédés qui régissent cette activation ainsi que la diffusion des dopants lors de ce recuit seront discutés dans le § I.2. Cette discussion sera suivie d'un rapide rappel des différents types de recuits existant (cf. § I.3).

I.1 Défauts induits par implantation ionique dans le silicium

I.1.1 Parcours des ions dans le substrat

La Figure II-1 schématise le parcours des ions implantés dans un matériau cible. Les ions introduits dans le matériau (ions non rétrodiffusés) perdent leur énergie cinétique au fur et à mesure des différentes collisions et interactions avec les atomes du matériau, jusqu'à s'arrêter

dans leur position finale. Cette perte d'énergie est caractérisée par le pouvoir d'arrêt atomique du matériau $S(E)$ (en eV.cm^2) faisant intervenir deux types de freinages, le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n d'une part et le pouvoir d'arrêt électronique S_e d'autre part.

$$S(E) = S_n(E) + S_e(E) \quad (\text{II-1})$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire correspond au transfert d'énergie cinétique vers les atomes du matériau lors des différentes collisions avec ceux-ci, tandis que le pouvoir d'arrêt électronique représente la perte d'énergie par interaction avec le cortège électronique des atomes de la cible (ionisation/excitation).

À chaque collision avec un atome du matériau, si l'énergie que l'atome reçoit est supérieure à son énergie de déplacement E_d ($E_d=15\text{eV}$ dans le Si), celui-ci va se déplacer. L'atome déplacé peut à son tour entrer en collision avec d'autres atomes de la cible et les déplacer si son énergie est suffisante. Il se forme alors une cascade de collisions qui ne s'arrête que lorsque tous les atomes déplacés et l'ion implanté ont une énergie cinétique inférieure à E_d . L'implantation d'un seul ion avec une énergie d'une centaine de keV peut ainsi conduire au déplacement direct ou indirect d'un millier d'atomes.

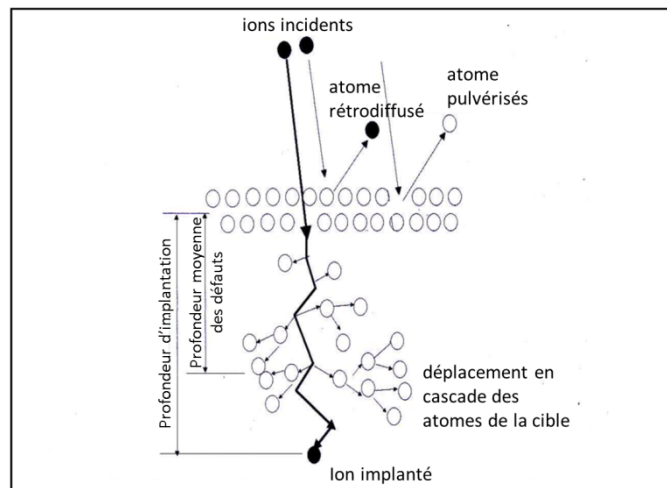


Figure II-1 : Interaction des ions implantés avec le matériau cible [77].

I.1.2 Génération des défauts

Les déplacements des atomes de la cible, provoqués lors de l'implantation, génèrent deux types de défauts ponctuels. Dans le cas d'une implantation dans du silicium cristallin, chaque déplacement d'atome entraîne la formation d'un auto-interstitiel de silicium, noté I, et d'une lacune, notée V. L'auto-interstitiel de silicium, communément appelé « interstitiel », correspond à un atome de Si positionné en dehors des sites du réseau cristallin, tandis que la lacune correspond à un atome manquant dans le réseau. Ces deux défauts vont jouer un rôle majeur dans la diffusion des dopants (cf. partie I.2.2), ils forment ensemble une paire lacune-interstitiel, appelée paire de Frenkel.

Lors de la cascade de collision, qui ne dure que quelques picosecondes, la majorité des

paires de Frenkel se recombinent (repositionnement de l'interstitiel en substitution, lors de son passage à côté d'une lacune) pour ne laisser qu'une fraction des défauts initialement créés. Suivant l'endommagement restant, on distingue deux types d'implantation : les implantations avec et sans amorphisation du substrat (cf. Figure II-2).

- Dans le cas où l'ordre cristallin est conservé malgré la présence d'une forte quantité de défauts, les interstitiels sont situés plus en profondeur que les lacunes à cause du recul des atomes lors des collisions (cf. Figure II-2a).
- Lorsque l'endommagement dépasse le seuil critique d'amorphisation (déplacement de plus de 10% des atomes [78]) une zone amorphe continue est créée. Dans l'exemple présenté sur la Figure II-2b, celle-ci comprend le pic de concentration en dopants ainsi que la zone en excès de lacunes. À l'arrière de cette zone se trouve une région avec un fort excès d'interstitiels, à l'origine de la formation des défauts de fin de parcours expliquée dans le paragraphe I.1.4.

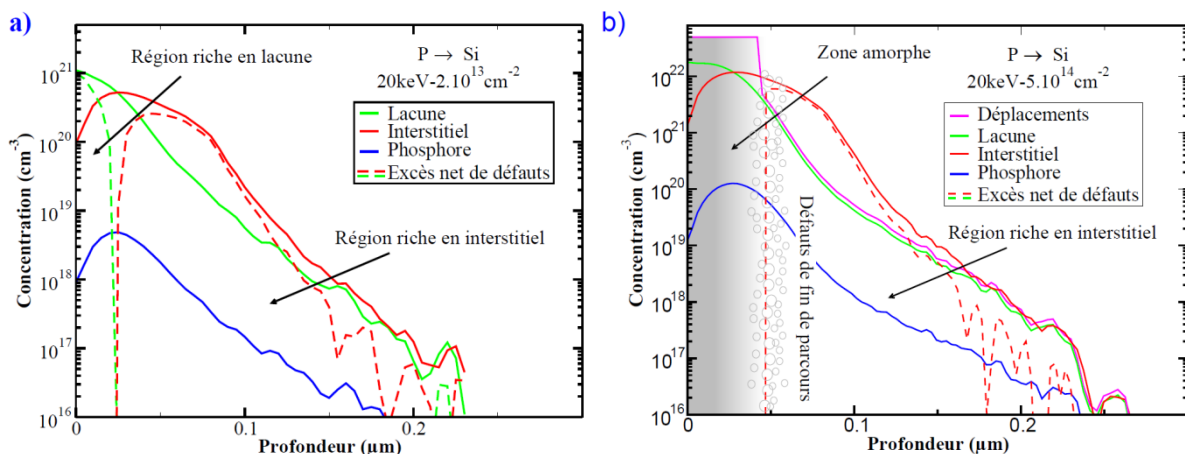


Figure II-2 : Position des défauts engendrés par implantation phosphore dans du silicium dans le cas où a) l'implantation n'est pas amorphisante et b) le cas où elle l'est [79].

Le modèle proposé par Morehead et Crowder en 1970 permet de remonter à la dose d'implantation qui entraîne la formation d'une couche amorphe continue dans le silicium [80]. Pour les dopants usuels implantés à 300 K et 200 keV, on trouve les doses suivantes :

- pour le bore : 2.10^{16} at/cm²
- pour le phosphore : 5.10^{14} at/cm²
- et pour l'arsenic : 2.10^{14} at/cm²

I.1.3 Évolution des défauts au cours des recuits thermiques

Les défauts ponctuels, générés lors de l'étape d'implantation ionique, évoluent en défauts dit « étendus » pendant les étapes thermiques qui suivent l'implantation. La position de ces défauts étendus est cruciale pour le bon fonctionnement des dispositifs en microélectronique et dans le photovoltaïque. En effet, leur présence dans la ZCE des jonctions p/n doit être évitée, car ils favorisent le passage des électrons, augmentant le courant de fuite de la diode [81]. La partie qui suit a pour but de détailler les mécanismes qui régissent la formation et la

dissolution de ces défauts au cours du recuit thermique.

Dès les premiers instants d'un recuit thermique, les paires de Frenkel se recombinent dans toutes les régions où les profils de lacunes et d'interstitiels se superposent. Les défauts ponctuels restants diffusent alors vers la surface, qui joue le rôle d'une source infinie de centres de recombinaison pour les paires lacune-interstitiel. Une fraction des interstitiels, située plus en profondeur que les lacunes, va quant à elle s'agglomérer pour former des défauts plus stables (défauts étendus), tels que les amas d'interstitiels, les défauts $\{113\}$ et les boucles de dislocations.

- Les amas d'interstitiels :

L'évolution des interstitiels vers les défauts étendus passe par la formation de di-interstitiels qui capturent ensuite d'autres interstitiels tout au long du recuit pour former des amas [82]. La structure de ces amas, non visibles sur les images TEM, est peu connue. L'équipe de Claverie a montré en 2003 qu'ils peuvent contenir jusqu'à une vingtaine d'atomes [83]. Au-delà, c'est la formation des défauts de type $\{113\}$ qui est favorisée.

- Les défauts $\{113\}$:

Les défauts $\{113\}$ sont de type planaire, ils sont visibles sur les images TEM sous forme de bâtonnets (cf. recuits de 10 s et 120 s sur la Figure II-3). Ils correspondent à une chaîne d'interstitiels insérée dans un cristal selon la direction $\langle 110 \rangle$ entre deux plans $\{113\}$ [83].

- Les boucles de dislocation :

Les boucles de dislocation peuvent être de deux types, fautées ou parfaites suivant si leur vecteur de déplacement appartient ou non au plan de la boucle [83]. Elles sont visibles sur les images TEM sous forme de boucles circulaires (boucles fautées) ou allongées (boucles parfaites) (cf. recuits de 120 s et 900 s sur la Figure II-3).

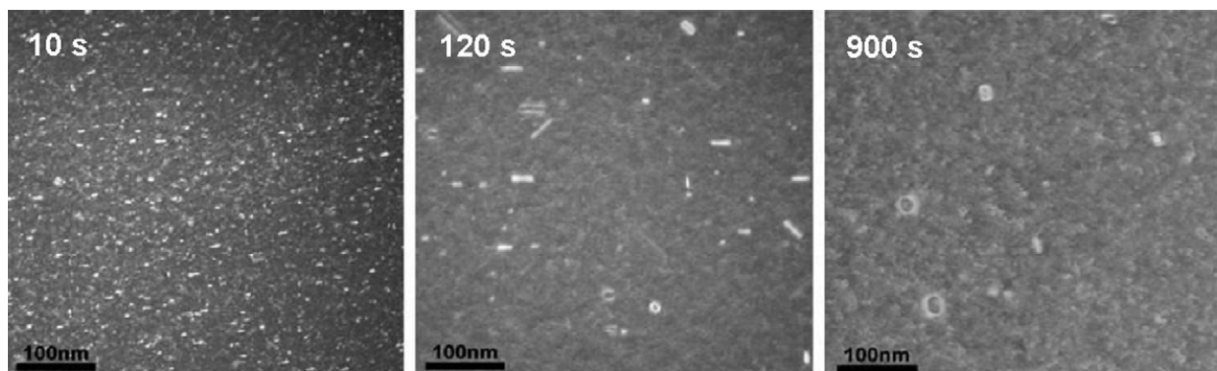


Figure II-3 : Évolution des défauts observés par image TEM après implantation d'ions bore en fonction du temps de recuit à 800 °C [84].

Au cours du recuit, une compétition s'installe entre les différents défauts. La dissolution des défauts $\{113\}$ se fait au profit de la formation de boucles de dislocation [85] qui vont ensuite augmenter en taille et réduire en nombre. Cette croissance peut être décrite par la

maturation d'Ostwald, elle est réalisée par un flux permanent d'interstitiels des défauts les plus petits vers les plus grands [86].

Au-delà d'un certain temps de recuit et pour une température suffisante, la dissolution complète des boucles de dislocation est possible [87]. Cette dissolution est favorisée par la proximité de la surface et par tout ce qui peut augmenter le flux des interstitiels vers celle-ci.

Les différents flux d'interstitiels, qu'ils soient en direction de la surface ou entre les défauts, jouent un rôle important dans l'activation et la diffusion des dopants comme on le verra dans la partie I.2.

I.1.4 Recristallisation du silicium amorphe par épitaxie en phase solide

En cas d'amorphisation du silicium, la zone amorphe recristallise au cours des premiers instants du recuit. Cette recristallisation se fait par épitaxie en phase solide (SPE) à partir de l'interface amorphe/cristallin pour des températures bien inférieures à la température de fusion [88]. À titre d'exemple, pour une température typique de 550 °C, la vitesse de recristallisation est de 8 nm/min dans la direction $\langle 100 \rangle$ [89].

Au cours de la recristallisation, qui se fait couche par couche, les atomes dopants, initialement positionnés dans la zone amorphe, sont placés sur les sites substitutionnels. L'énergie demandée pour l'activation des atomes par ce procédé est nettement inférieure à celle nécessaire à l'activation des atomes dans un substrat cristallin. Ainsi les niveaux d'activation obtenus par cette technique sont très importants et peuvent largement dépasser le seuil de solubilité limite expliqué dans la partie suivante.

L'activation des dopants par SPE a connu un fort succès en microélectronique pour la réalisation de jonctions minces fortement activées, car les températures utilisées pour la recristallisation évitent la diffusion des dopants [90]. Dans le cas d'implantation avec des doses inférieures au seuil d'amorphisation, une première implantation pour préamorphiser le substrat peut être réalisée.

Le procédé reste néanmoins limité par la formation d'une grande quantité de défauts au niveau de l'ancienne interface amorphe/cristal. Ces défauts de fin de parcours (EOR pour End-of-Range) sont identiques aux défauts étendus présentés précédemment, leur seule différence étant leur position et leur origine. La forte concentration d'interstitiels dans cette zone entraîne généralement la formation de boucles de dislocation très stables pendant les traitements thermiques. Afin de limiter le courant de fuite lors de la formation d'une jonction p/n, il est important de veiller à ce que la limite amorphe/cristal (zone de défaut EOR) ne se retrouve pas dans la ZCE. Une autre solution consiste à augmenter suffisamment le budget thermique pour dissoudre ces défauts.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les boucles de dislocation peuvent également servir de site de piégeage pour les impuretés présentes dans le silicium et devenir fortement recombinantes lors de leur décoration par des impuretés métalliques. La dissolution complète des défauts étendus sera donc visée pour la réalisation des cellules solaires.

I.2 Activation et diffusion des dopants

Maintenant que nous venons de voir l'évolution des défauts pendant le recuit thermique, nous allons nous intéresser au devenir des dopants implantés qui vont diffuser et être activés lors de ce recuit. Après avoir revu les mécanismes de base, certains effets particuliers, rencontrés dans cette thèse, seront plus amplement détaillés.

I.2.1 Activation des dopants : notion de solubilité limite

Après implantation, les atomes dopants, introduits dans le silicium cristallin, sont majoritairement en position interstitielle et donc électriquement inactifs. Leur passage en position substitutionnelle dans le réseau est nécessaire pour qu'ils puissent libérer leur porteur en excès et devenir électriquement actifs. Ce passage nécessite une grande quantité d'énergie, fournie par le recuit d'activation.

La concentration maximale de dopants pouvant être insérés en substitution correspond à la solubilité limite. Au-delà de cette valeur, des phénomènes de précipitation apparaissent. La solubilité limite dans le silicium varie en fonction du type de dopant et de la température. Son évolution en fonction de la température est présentée sur la Figure II-4 pour les dopants usuels du silicium.

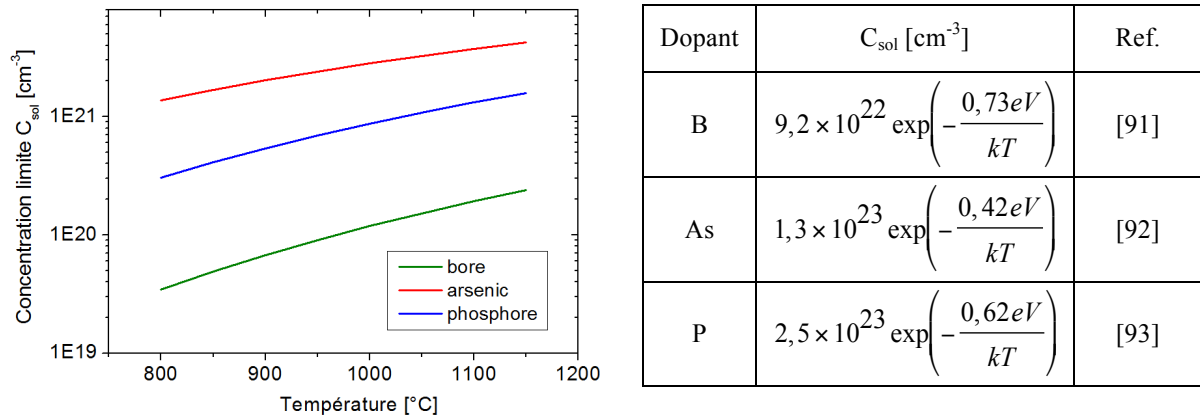


Figure II-4 : Solubilité limite des principaux dopants pour le photovoltaïque.

Pour des concentrations en dopants inférieures à cette solubilité limite, tous les dopants sont susceptibles d'être activés. Dans le cas du dopage par implantation ionique, les défauts d'implantation peuvent modifier le taux d'activation avec la formation de complexes dopants/défauts inactifs pour des concentrations inférieures à cette solubilité limite. La cinétique de formation et de dissolution de ces complexes sera revue en détail dans la partie I.2.4 dans le cas d'une implantation d'ions bore, ceci afin d'apporter les connaissances nécessaires à la compréhension de la désactivation de ce dopant observée dans le chapitre IV.

I.2.2 Mécanismes de diffusion des dopants

Une fois les dopants en site substitutionnel, leur diffusion dans le silicium se fait par interaction avec les défauts ponctuels (lacune, interstitiel). Trois mécanismes différents

coexistent. Les deux premiers sont basés sur la diffusion de paires dopant/défaut (paire dopant/lacune et paire dopant/interstitiel) où les deux entités restent liées entre elles et diffusent ensemble à cause de la forte énergie de liaison les reliant [79]. Le troisième mécanisme, appelé « Kick out », commence par l'éjection du dopant en substitution par un auto-interstitiel de silicium. Le dopant, qui se retrouve alors en position interstitielle, diffuse et éjecte un autre atome de Si plus loin pour se replacer en substitution [94].

Chaque dopant diffuse par ces mécanismes lacunaires ou interstitiels avec des proportions différentes. Alors que le bore et le phosphore diffusent principalement par les mécanismes interstitiels, la diffusion de l'arsenic est aussi bien assistée par les lacunes que les interstitiels [95].

En condition d'équilibre thermodynamique, en particulier si la concentration en impureté dopante est inférieure à celle des porteurs intrinsèques n_i , la diffusion des dopants peut être macroscopiquement décrite par les lois de Fick. Chaque dopant est caractérisé par un coefficient de diffusion intrinsèque D_i (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) reliant le flux des particules dopantes J (en $\text{at}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), à leur concentration C (en $\text{at}.\text{m}^{-3}$) par la première loi de Fick :

$$J = -D_i \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \quad (\text{II-2})$$

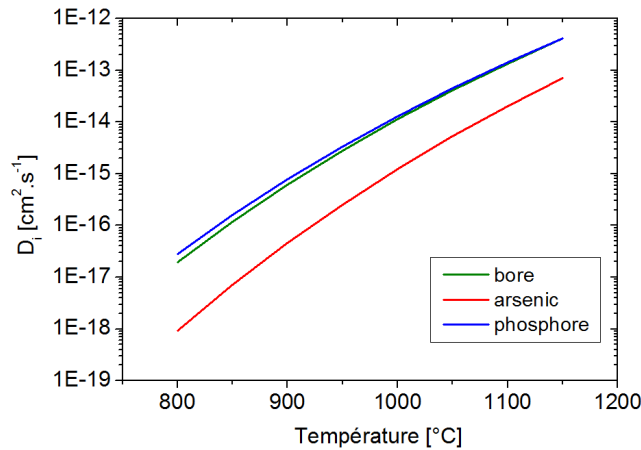


Figure II-5 : Coefficients de diffusion intrinsèque des principaux dopants : bore [96], arsenic [97] et phosphore [96].

Les coefficients de diffusion intrinsèque du phosphore, du bore et de l'arsenic sont représentés en fonction de la température sur la Figure II-5. Au cours de la fabrication des cellules, différentes étapes ou procédés vont modifier cette diffusion en instaurant des régimes hors équilibre. Ce type de régime est atteint lors du dopage par implantation ionique à cause de la génération des défauts. La sursaturation en interstitiels provoque entre autres la formation d'un phénomène de diffusion accéléré transitoire (TED) comme on le verra dans la partie I.2.3. La formation de complexes dopants/défauts après implantation influence aussi la diffusion avec la formation de complexes immobiles (cf. § I.2.4).

Enfin d'autres mécanismes rencontrés dans les conditions expérimentales de cette thèse seront également discutés ci-dessous, comme la ségrégation des dopants à l'interface Si/SiO₂ (cf. § I.2.5) et l'impact de la présence de fluor lors de l'implantation d'ions BF₂⁺ (cf. § I.2.6).

I.2.3 Diffusion hors équilibre : cas du phosphore

Plusieurs phénomènes de diffusion hors équilibre vont être discutés dans cette partie. Le premier phénomène bien connu de la microélectronique, car problématique pour la réalisation de jonctions minces, est la diffusion accélérée transitoire, TED (pour transient enhanced diffusion).

Historiquement, la TED a surtout été étudiée dans le cas du bore [98][99]. Elle consiste en une accélération de la diffusion des dopants en présence d'une forte sursaturation en interstitiels. Lors d'un dopage par implantation ionique, les interstitiels non recombinaisonnés avec les lacunes vont participer à cette accélération. Ce phénomène est transitoire, car comme nous l'avons vu dans la partie I.1.3, les interstitiels en excès évoluent en défauts étendus au cours du recuit qui vont eux-mêmes finir par se dissoudre, provoquant un retour à l'équilibre [99][100]. La TED ne se produit donc qu'au cours des premières minutes du recuit. Elle est accentuée pour des températures basses ($<950^{\circ}\text{C}$ dans le cas du bore [101]).

On notera que la sursaturation d'interstitiels peut provenir d'autres étapes de fabrication, comme l'oxydation thermique. En effet, lors d'un recuit oxydant, l'injection d'interstitiels provoque un phénomène similaire appelé OED (pour oxydation enhanced diffusion) [102].

Un autre phénomène de diffusion anormale, observé dans le cas d'une diffusion de phosphore à partir de « pré-dépôts », est l'apparition d'un point d'inflexion dans le profil de dopants [103]. Ce point d'inflexion, observé sur la Figure II-6a, est situé entre une zone à fort gradient de concentration du côté de la surface et une queue de profil de l'autre. C'est un flux des défauts ponctuels vers la surface (défauts générés lors de la diffusion) qui va engendrer la formation de ce point d'inflexion. En effet, ce flux de défauts entraîne avec lui une partie des atomes de phosphore ce qui crée une contribution négative au flux total des dopants [104].

Dans le cas de concentrations élevées en phosphore (concentrations supérieures à 1.10^{20} at/cm³), un phénomène anormal supplémentaire s'ajoute à celui-ci provoquant la formation d'un plateau aux fortes concentrations du profil (cf. cas de la concentration de $3,5.10^{20}$ at/cm³ sur la Figure II-6a). L'apparition de ce plateau est expliquée dans la littérature par une accélération importante de la diffusion des dopants. Dans ce cas particulier, c'est la forte concentration en phosphore qui favorise le déplacement des lacunes et qui accélère ainsi la diffusion assistée par le mécanisme lacunaire [105].

L'apparition de points d'inflexion dans les profils de concentration en phosphore peut également se produire dans le cas d'un dopage par implantation ionique. Ce phénomène a majoritairement été observé dans la littérature pour des implantations à très fortes doses où le dépassement de la solubilité limite engendre une ségrégation du phosphore et la formation d'une « bosse » (ou épaulement) sur les profils SIMS [106][92].

Pour des doses d'implantation plus faibles, la présence de points d'inflexion n'a été reportée que dans le cas particulier des implantations à faibles énergies [107][108]. Ce dernier cas, qui correspond aux conditions d'implantation qui seront utilisées dans cette thèse (cf. chapitre III § I.2.2), a été peu étudié dans la littérature. Les principales observations et

hypotheses qui ont été faites sur ce phénomène sont reportées ci-dessous.

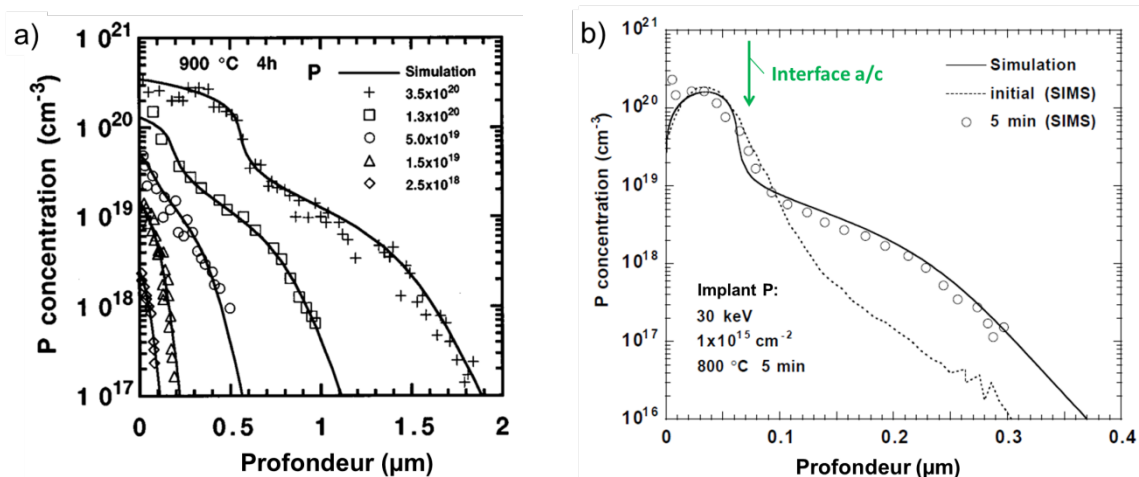


Figure II-6 : a) Profils de phosphore actif (symboles) mesurés après une diffusion de 4h à 900°C à partir de « prédépôts » pour différentes concentrations de surface [109] b) Courbes SIMS et simulations du profil de concentration en phosphore après implantation et après un recuit de 5 min à 800°C dans le cas d'une dose d'implantation inférieure à la solubilité limite [107].

Dans le cas d'une dose d'implantation en phosphore de 1.10^{15} at/cm² et d'une faible énergie d'implantation (30 keV), Uematsu remarque dans son étude la formation d'une queue de profil dans les zones riches en interstitiels (au-delà de la limite amorphe/cristal) [107], expliquée par une accélération de la diffusion par TED (cf. cas illustré sur la Figure II-6b). La zone correspondant aux plus fortes concentrations (ancienne partie amorphe) semble quant à elle rester immobile ce qui forme un épaulement sur le profil avec un point d'inflexion entre les deux parties de la courbe.

Ce type de profil n'étant pas observé dans le cas d'implantation à plus forte énergie (>50 keV), la proximité entre le profil de dopants implanté et la surface semble jouer un rôle important dans l'apparition de ce phénomène [108].

H. Soleimani propose dans son étude² une explication pour l'apparition de cette diffusion anormale qui repose sur une différence de vitesse de diffusion. Ainsi la diffusion du phosphore serait plus rapide dans la queue de profil, où elle se fait majoritairement par les mécanismes interstitiels, que proche de la surface (zone riche en lacunes après implantation) où elle se ferait par des mécanismes lacunaires beaucoup plus lents [108]. L'étude montre également que ce phénomène apparaît alors que la totalité du phosphore dans l'épaulement est active.

Des phénomènes similaires de diffusions accélérées ou retardées existent pour le bore et l'arsenic, mais les recuits longs et à haute température utilisés pour la réalisation des jonctions dopées au bore et à l'arsenic dans cette thèse vont masquer ces phénomènes. Par contre la formation de complexes dopants/défauts dans le cas du bore peut avoir un impact sur la

² Etude réalisée pour des conditions d'implantation similaires à celles de la Figure II-6b (énergie de 20 keV et dose de 1.10^{15} at/cm²).

diffusion des dopants comme présenté dans la partie suivante.

I.2.4 Formation d'agglomérat dopant/défaut : cas du bore

Cette partie revient sur les origines possibles de la désactivation du bore pouvant se produire au cours des recuits thermiques d'activation après implantation pour des doses en impureté dopante bien inférieures à la solubilité limite.

Après implantation d'ions bore B^+ , un épaulement apparaît lors du recuit d'activation sur les profils de concentration en bore au niveau du pic d'implantation (cf. courbe rouge sur la Figure II-7). Cet épaulement est observé dans la littérature pour une large gamme de conditions d'implantation et de recuit [99][110][111]. Contrairement au cas du phosphore présenté ci-dessus, où l'épaulement résulte d'une variation de vitesse de diffusion, de nombreuses études montrent que dans le cas du bore, il est principalement constitué d'atomes de bore immobiles et inactifs présents sous forme d'amas de bore ou de « clusters » de bore BICs (pour Boron Interstitial Clusters) [99]. La courbe verte sur la Figure II-7 correspondant à la concentration en bore actif, confirme une désactivation du bore dans l'épaulement alors que tout le bore dans la queue de profil est bien activé.

Il a été démontré que même si les concentrations en bore sont inférieures à la solubilité limite, la quantité d'interstitiels et de bore au niveau du pic d'implantation est telle que la formation de complexe B_nI_m est possible. Leur formation commence par l'association d'un atome de bore en substitution avec un interstitiel, formant des clusters BI qui vont croître au cours du recuit pour former des BICs pouvant contenir jusqu'à une centaine d'atomes [112].

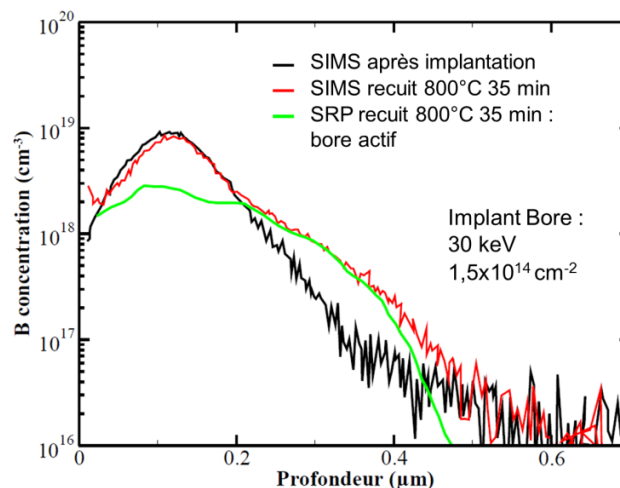


Figure II-7 : Profils SIMS et SRP de la concentration en bore totale et active après recuit [99].

La croissance et la dissolution de ces amas dépendent du flux d'interstitiels. En effet, une fois que les défauts d'implantation ont évolué en défauts étendus plus stables (boucles de dislocation) et que le flux d'interstitiels chute, les BICs commencent à se dissoudre [113]. La formation et la dissolution des BIC sont représentées sur la Figure II-8a en fonction de la température. On remarque que la désactivation maximale du bore est atteinte à 850°C. Pour

des températures supérieures, les BICs commencent à se dissoudre entraînant une réactivation du bore. L'évolution au cours du recuit à température fixe, représentée sur la Figure II-8b, permet de mettre en évidence la différence de cinétique entre la formation des BICs très rapide au début du recuit (désactivation du bore) et la lente dissolution des clusters (réactivation du bore).

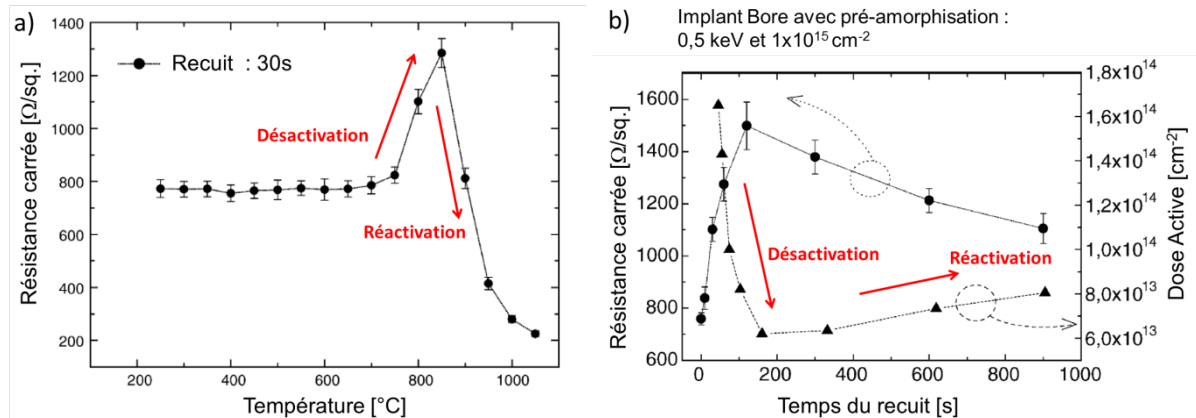


Figure II-8 : Mise en évidence de la désactivation et de la réactivation du bore après un premier recuit de 5 s à 650°C pour recristalliser la zone amorphe et après un second recuit de (a) 30 s à différentes températures et de (b) 900s à 800°C [113].

On notera qu'en cas de forte concentration en bore ($>1.10^{20}$ at/cm³), les BICs s'accroissent pour atteindre des configurations très stables. Des températures supérieures à 900°C sont alors nécessaires pour dissoudre ces clusters en un temps raisonnable (moins d'une heure) [110]. Dans ces conditions, les clusters de bore peuvent subsister dans le silicium bien après la disparition complète de tous les défauts d'implantation.

Lors de la dissolution des BICs, leur taille diminue lentement jusqu'à passer en dessous de la limite de détection des microscopes [114]. Leur détection reste quand même possible par des techniques de caractérisation avancées comme la sonde atomique tomographique qui sera détaillée dans le chapitre III § II.1.4 [115].

1.2.5 Exodiffusion et ségrégation des dopants à l'interface Si/SiO₂

La surface joue un rôle important dans la diffusion et l'activation des dopants pour des implantations à faible énergie. En effet, la surface du silicium ou plus précisément l'interface entre le silicium et l'oxyde favorise la ségrégation de certains dopants. L'évaporation ou l'exodiffusion des dopants qui atteignent la surface peut également être observée. Comme détaillés ci-dessous dans le cas du phosphore et de l'arsenic, ces mécanismes peuvent être la source d'une perte importante de la dose en dopants implantés.

■ Cas du phosphore :

La diffusion du phosphore vers la surface est favorisée au début du recuit thermique lors des flux d'interstitiels vers celle-ci. Le phosphore est alors piégé au niveau l'interface SiO₂/Si. La ségrégation du phosphore sur cette interface est aussi bien observée lors d'un recuit

thermique oxydant [116] que lors d'un recuit thermique sous atmosphère neutre [117]. Dans ce deuxième cas, la ségrégation se fait sur l'interface SiO_2/Si lorsqu'un oxyde est présent avant le recuit thermique [118] ou sur l'interface avec l'oxyde natif ($\text{SiO}_{2_natif}/\text{Si}$) lorsqu'aucune oxydation volontaire de la surface n'a été réalisée [118] [117].

Plusieurs études ont montré que la ségrégation du phosphore se fait du côté de l'oxyde de l'interface non dans le silicium et que cette zone très mince (épaisseur proche d'une couche atomique) peut être retirée par une solution d'acide fluorhydrique [119] [117]. La quantité de phosphore piégée dans l'oxyde varie en fonction de la température du recuit, comme présenté dans l'étude de Ruffet *et al.* sur la Figure II-9a. Ainsi, pour des implantations proches de la surface, à 5 keV, 70% de la dose de phosphore peut être piégé dans l'oxyde pour un recuit à 800°C. C'est donc quasiment 70% de la dose implantée qui ne sera pas utilisée pour la réalisation du dopage. D'autre part, l'étude menée par Aleksandrov *et al.* montre que l'évolution en fonction de la température du coefficient de ségrégation du phosphore à l'interface SiO_2/Si est fortement dépendante de l'atmosphère du recuit [116]. En effet, en fonction de l'atmosphère (oxydation sèche ou humide), ce coefficient de ségrégation peut aussi bien augmenter que diminuer avec l'augmentation de la température de recuit [116].

Le fait que le phosphore soit présent à l'interface SiO_2/Si engendre un artefact sur la mesure SIMS (cf. Figure II-9b). En effet, le pic de phosphore observé dans le silicium sur le profil SIMS correspond en grande partie au phosphore piégé dans l'oxyde à l'interface SiO_2/Si . Cette erreur est mise en évidence lors de la mesure du profil par SIMS avant et après le retrait de l'oxyde. Ainsi sur la mesure SIMS de la Figure II-9b, le pic de concentration en phosphore diminue fortement après le retrait de l'oxyde, dévoilant la réelle concentration de phosphore dans le silicium. Il faudra tenir compte de cet artefact lors des mesures SIMS réalisées au cours de cette thèse, et bien considérer qu'une partie du pic se situe probablement dans l'oxyde.

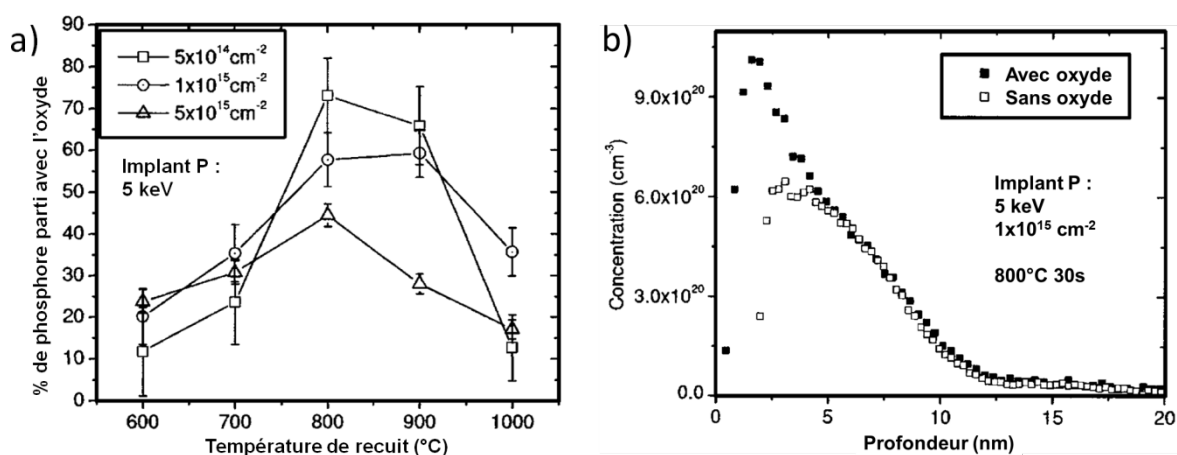


Figure II-9 : a) pourcentage de phosphore implanté piégé dans l'oxyde après un recuit de 5 min à différentes températures b) profils SIMS avant et après le retrait de l'oxyde dans le cas d'un recuit de 30s à 800°C [117].

■ Cas de l'arsenic :

L'arsenic présente aussi la particularité de ségréger à l'interface silicium/oxyde lors du recuit d'activation [120]. Comme pour le phosphore, cette ségrégation semble favorisée par la recristallisation du silicium amorphe au début du recuit [121] et par le phénomène de TED [122]. Plusieurs études ont montré que la perte en dose, provoquée par la ségrégation des dopants, est partiellement réversible dans le cas de l'arsenic [123] et du phosphore [122]. La Figure II-10 illustre la réduction de ces pertes pour une augmentation du temps de recuit thermique. La zone de ségrégation semble agir comme un réservoir de dopants qui permet de garder une concentration d'arsenic en surface du silicium constante au cours du recuit (cf. Figure II-10) [123].

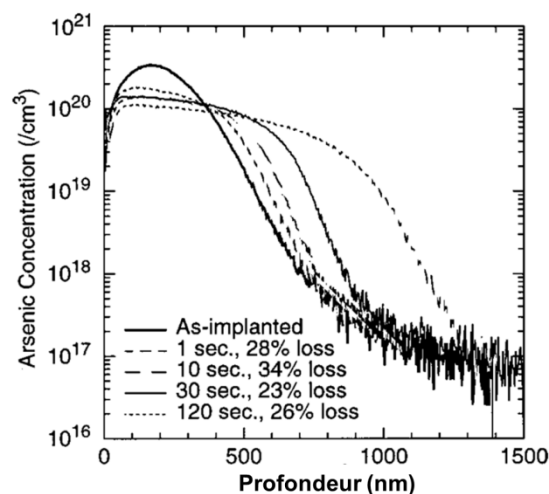


Figure II-10 : Évolution des profils SIMS et de la dose perdue en arsenic en fonction du temps de recuit à 1050°C pour une implantation à 1.10^{15} at/cm² et 32 keV [123]. La dose perdue augmente jusqu'à 10 secondes puis réduit pour des recuits plus longs.

Pour des recuits à des températures supérieures à 1000°C (température atteinte lors des recuits d'activation dans le chapitre IV), l'arsenic a tendance à exodiffuser depuis l'interface SiO₂/Si jusqu'à la surface de l'échantillon [124]. Cette exodiffusion est favorisée pour des implantations proches de la surface (implantation à faible énergie) et provoque une perte supplémentaire en arsenic (perte non réversible).

Pour limiter cette exodiffusion, plusieurs solutions sont possibles, comme réaliser les implantations plus en profondeur ou utiliser des recuits de courte durée de type « spike » (cf. définition § I.3.1). Enfin, le dépôt d'une barrière peut aussi empêcher cette exodiffusion. Chaussemy *et al.* observent ainsi un arrêt de l'exodiffusion de l'arsenic en présence d'un oxyde de 90 nm en surface, et cela pour des recuits avec des températures de 1100°C [124].

I.2.6 Impact de la co-implantation d'ions fluor

L'implantation d'ions BF₂⁺ sera utilisée dans la partie expérimentale pour l'implantation d'ions bore par la technique d'implantation par immersion plasma. Par rapport à l'implantation d'ions B⁺, les ions BF₂⁺ génèrent un plus grand nombre de défauts (trois fois plus d'interstitiels selon le modèle « + 1 » [125]). Le seuil d'amorphisation du silicium est

ainsi atteint pour des doses d'implantation plus faibles [126].

Le premier impact de la co-implantation d'ions fluor est donc un changement de la quantité et du type de défauts induits par l'implantation. De nombreuses études recensent aussi une modification de la diffusion du bore en présence de fluor avec parfois une réduction de la TED du bore pour certaines conditions de recuit [126][127].

Une disparition du pic de bore immobile a également été observée par Lenoble en cas de co-implantation d'ions fluor [128]. La présence de fluor permet d'éviter la ségrégation du bore et la formation de BIC, et cela même pour des concentrations en bore supérieures à la solubilité limite. Cette diminution de la ségrégation du bore explique en partie l'exodiffusion accrue du bore aussi évoquée dans la littérature en cas d'implantation d'ions BF_2^+ [128] [126].

Pour conclure, la diffusion des dopants après implantation ionique est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux mécanismes parfois encore mal compris. La simulation de ces phénomènes reste difficile surtout pour les conditions d'implantation et de recuits utilisées dans cette thèse, conditions peu étudiées en microélectronique.

I.3 Différentes techniques de recuit

Depuis le début de ce chapitre, nous avons mis en évidence la nécessité de réaliser une étape thermique après l'implantation ionique pour activer les dopants et guérir les défauts d'implantation.

Différentes techniques de recuit ont été développées pour la microélectronique au fil des années, chaque avancée ayant été motivée par la réalisation de jonctions de plus en plus fines et de plus en plus concentrées. Pour la réalisation des cellules solaires, notre objectif diffère légèrement. En effet, la profondeur des jonctions réalisées n'est pas un facteur limitant dans le sens où l'on vise des jonctions d'environ 500 nm de profondeur et non d'une dizaine de nanomètres comme en microélectronique. Le budget thermique n'est donc pas une contrainte. Par contre, le fonctionnement des cellules est directement impacté par la recombinaison des porteurs minoritaires, ainsi l'étape de recuit doit permettre la guérison complète des défauts d'implantation et l'activation totale des dopants implantés, quel que soit le niveau de concentration en atome dopant. Les différentes techniques de recuit existantes sont détaillées ci-dessous.

I.3.1 Recuits thermiques classiques et rapides

Le recuit thermique par convection dit « classique » se réalise dans un four tel que ceux utilisés pour les oxydations thermiques dans le photovoltaïque. Ces fours sont constitués de tubes en quartz horizontaux qui peuvent monter jusqu'à des températures typiques de 1100°C par l'intermédiaire d'éléments chauffants répartis le long du tube. Le recuit classique est un recuit long pouvant durer de quelques minutes à plusieurs heures, le plus souvent à pression ambiante et sous atmosphère contrôlée, neutre (sous N_2) ou oxydante (sous $\text{O}_2 + \text{N}_2$). Les rampes de montée et descente en température varient généralement de 4°C/min à 10°C/min.

Ce type de recuit, aujourd'hui peu utilisé en microélectronique du fait du budget thermique

élevé, peut facilement répondre aux contraintes de l'industrie photovoltaïque en termes de cadence de production et de coût d'utilisation. Il a été majoritairement utilisé pour les recuits d'activation au cours de cette thèse.

Les recuits thermiques rapides RTA (pour Rapid Thermal Annealing), qui se font par radiation, permettent de limiter la diffusion des dopants tout en gardant une bonne activation grâce à des pics de température entre 1000°C et 1100°C. Ils utilisent des lampes de type tungstène-halogène permettant d'atteindre des vitesses de montées en température de plus de 400°C/s et des rampes de descente de 100°C/s. Une fois la température maximale atteinte, ces recuits ne durent que quelques dizaines de secondes pour les profils de type « Soak », et moins d'une seconde pour les profils de type « Spike » [129], comme schématisé sur la Figure II-11. Lors des recuits RTA, l'atmosphère est contrôlée comme pour les recuits classiques et le substrat est gardé en rotation pour une meilleure homogénéité.

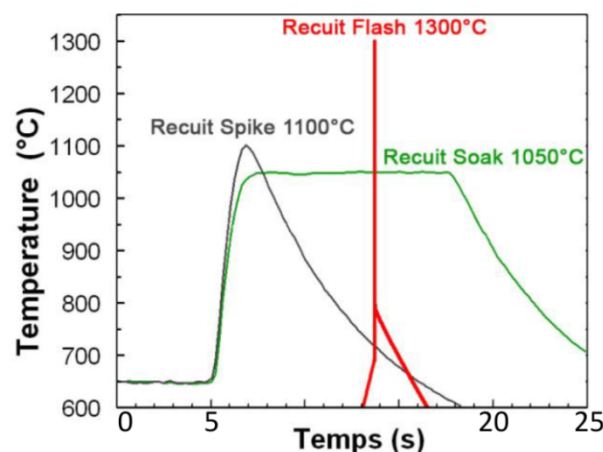


Figure II-11 : Évolution des profils de température pour les différents recuits rapides [130].

I.3.2 Les recuits laser

Les recuits laser peuvent être de deux types selon qu'il y ait ou non la fusion du substrat. Les recuits laser avec fusion permettent un très bon taux d'activation des dopants et une guérison complète des défauts d'implantation contrairement aux recuits laser sans fusion avec lesquels la guérison des défauts est difficile et où l'activation des dopants se fait parfois dans un état métastable [131].

Les recuits laser avec fusion sont donc mieux adaptés pour l'activation des zones dopées des cellules solaires. Leur fonctionnement repose sur la fusion du silicium lors de l'impulsion laser puis sa resolidification par épitaxie en phase liquide à partir du silicium non fondu [132].

La caractéristique de ce type de recuit est le balayage de la plaque par le faisceau laser. L'industrialisation de cette technique, autre fois limitée par la durée du procédé trop longue pour un balayage complet de la plaque, est aujourd'hui possible avec l'utilisation de faisceaux large de 20x20 mm² et uniformes [133].

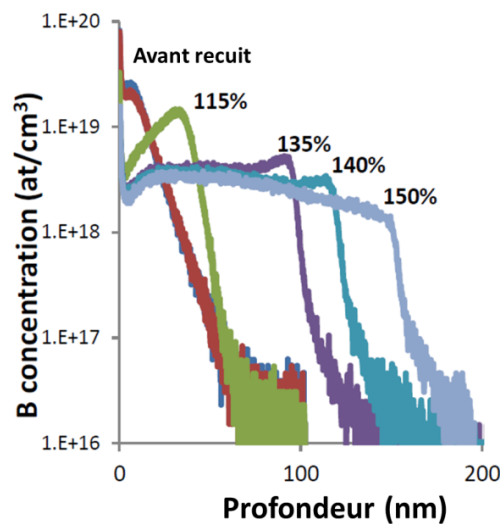


Figure II-12 : Profils SIMS après implantation d'ions bore avec une dose de 3.10^{13} at/cm² et activation laser à différentes densités d'énergie ED (de 94% à 150% de l'ED du seuil de fusion) [134].

Un des avantages de ce type de recuit est le contrôle précis de la profondeur de la jonction, car la diffusion des dopants se fait uniquement dans la zone fondue du silicium. Le front de fusion détermine ainsi directement la profondeur du profil de dopant comme représenté sur la Figure II-12 pour le cas d'un laser Excimer dans l'UV avec une durée d'impulsion d'une centaine de nanosecondes. Les profondeurs de jonctions ainsi obtenues sont suffisantes pour la réalisation des zones dopées des cellules. Par souci de concision, les travaux effectués au cours de cette thèse sur les recuits laser ne sont pas présentés dans ce manuscrit, le lecteur intéressé pourra se reporter à l'Annexe 1.

I.3.3 Autres techniques de recuit

Enfin les deux autres techniques de recuit, qui n'ont pas été testées dans cette thèse mais qui sont intéressantes pour la réalisation de jonctions fines, sont le recuit flash et le recuit micro-onde.

- Le recuit flash (cf. profil en température sur la Figure II-11) utilise des lampes à arc fonctionnant à l'argon. Une première préchauffe de la plaque de silicium à 750°C est réalisée pour limiter les contraintes exercées sur le matériau pendant le flash. Puis lors la décharge électrique, une couche superficielle du substrat est chauffée jusqu'à 1300°C [129]. Ce type de recuit, ne dure que de 1 à 10 ms avec des rampes de montée pouvant dépasser les 10⁶°C/s, le retour à l'ambiante s'effectuant par radiation comme pour le recuit « spike ».
- Les recuits micro-onde peuvent provoquer un échauffement des plaques de silicium jusqu'à des températures de 450°C à 650°C [135]. Ces températures sont suffisantes pour recristalliser le silicium amorphe et activer les dopants par le procédé SPE détaillé dans la partie I.1.4. Les temps de recuit évoqués dans la littérature pour cette technique varient de 1 min à plusieurs heures.

II. Techniques d'implantation

Cette partie vise à présenter les deux techniques d'implantation utilisées dans ces travaux de thèse, d'une part l'implantation ionique par faisceau d'ions, notée BLII (pour beam line ion implantation) et d'autre part l'implantation par immersion plasma notée PIII (pour plasma ion implantation).

II.1 L'implantation classique par faisceau d'ions

II.1.1 Principe de l'implantation par faisceau d'ions

Le schéma du système d'implantation par faisceau d'ions est représenté sur la Figure II-13. Les atomes à implanter sont tout d'abord introduits dans la chambre d'ionisation sous forme de gaz. L'ionisation du gaz se fait au moyen d'un canon à électrons, la source la plus utilisée étant la source de Freeman. Une fois émis par le filament, les électrons entrent en collision avec les atomes du gaz provoquant la formation du plasma. Le champ électrique, appliqué en sortie de la chambre d'ionisation, permet d'extraire les ions du plasma et de les accélérer à une première énergie intermédiaire. Le faisceau d'ions ainsi formé passe ensuite dans un filtre de masse, qui permet au moyen d'un champ magnétique de sélectionner, selon l'angle de déviation, une seule masse ionique. Le faisceau d'ions sélectionnés est ensuite accéléré à l'énergie voulue, de 5 keV à quelques MeV, et focalisé jusqu'à l'échantillon par l'intermédiaire de lentilles quadripolaires et magnétiques. Enfin, un balayage électrostatique du faisceau et/ou un balayage mécanique de l'échantillon permet d'obtenir une implantation homogène sur tout l'échantillon. Celui-ci, placé dans une chambre sous vide, est généralement refroidi pendant l'implantation.

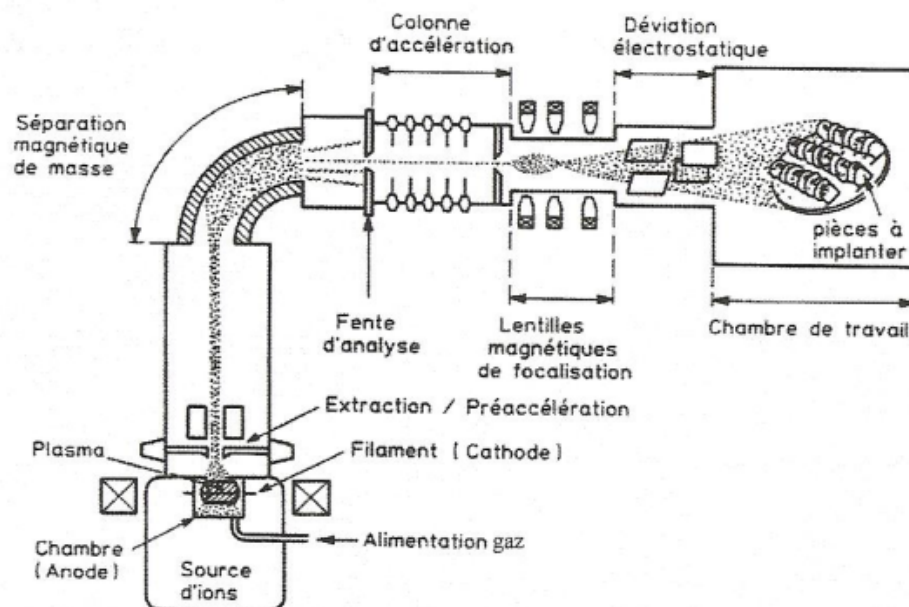


Figure II-13 : Schéma d'un implanteur ionique classique par faisceau d'ions [136].

Les principaux paramètres qui contrôlent l'implantation par BLII sont tout d'abord

l'énergie et la dose d'implantation qui contrôlent le profil de concentration de dopant (cf. partie II.1.2), le courant d'implantation qui modifie le temps de traitement et les angles de rotation du substrat qui évitent les phénomènes de canalisation des ions (cf. partie II.1.3).

II.1.2 Contrôle du profil d'ions implantés

Du fait de l'implantation d'ions mono-énergétiques et du caractère aléatoire des collisions dans le matériau, le profil de distribution des ions après implantation par BLII est en première approximation une gaussienne. Celle-ci est détaillée par la relation (II-3), avec $C(x)$ la concentration des atomes dopants à une profondeur x sous la surface (en at/cm^3), D la dose de dopant (en at/cm^2), σ_p l'écart moyen et R_p la profondeur moyenne des ions implantés.

$$C(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\sigma_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\sigma_p^2}\right] \quad (\text{II-3})$$

Cette relation met en évidence l'impact direct de la dose d'implantation sur la concentration maximale du profil d'ions implantés. Cette dose est mesurée très précisément tout au long de l'implantation par la relation (II-4) avec I le courant d'implantation (en A), S la section implantée (en cm^2), t le temps d'implantation (en s) et q la charge élémentaire (en C).

$$D = \frac{I}{qS} \times t \quad (\text{II-4})$$

L'influence de la dose d'implantation sur le profil de concentration des ions implantés est représentée sur la Figure II-14a dans le cas d'une implantation d'ions bore dans du silicium. On remarque que l'augmentation de la dose d'implantation ne modifie pas la profondeur moyenne des ions implantés R_p , mais augmente la concentration en dopants. D'autre part, l'augmentation de l'énergie d'implantation, illustrée sur la Figure II-14b, augmente la R_p et élargit la gaussienne. La variation de ces deux paramètres permet un réel contrôle du profil des ions implantés, aussi bien en concentration qu'en profondeur.

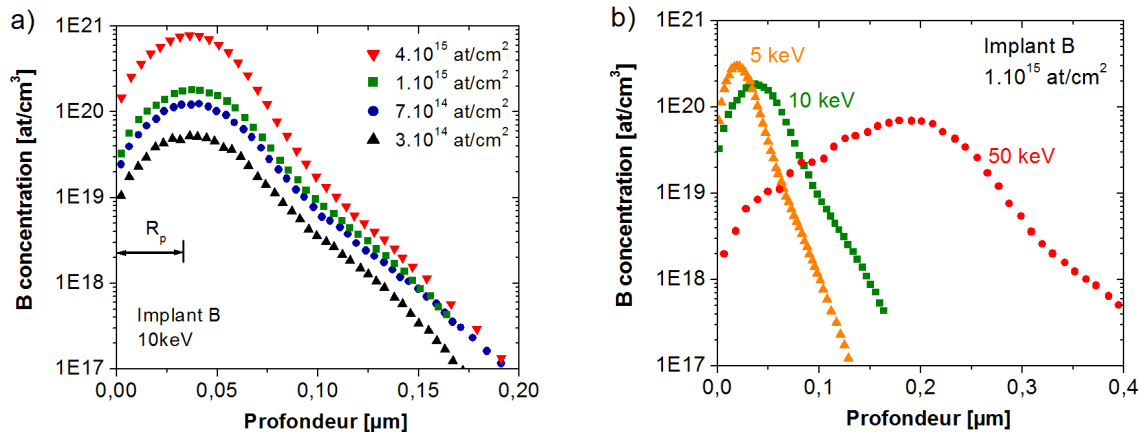


Figure II-14 : Simulation CTRIM du profil de concentration de bore implanté par BLII a) à différentes doses et b) à différentes énergies.

Un des autres avantages majeurs de l'implantation BLII, en plus de pouvoir précisément contrôler le profil d'implantation, est de pouvoir le prédire par la simulation. La simulation Crystal-TRIM, utilisée pour simuler les profils de concentration de bore présentés sur la Figure II-14, est basée sur la méthode dite de Monte-Carlo. Cette méthode consiste en une simulation de la trajectoire individuelle de chaque particule implantée et de son ralentissement au fur et à mesure des collisions élastiques et nucléaires.

II.1.3 Canalisation des ions

Dans un matériau monocristallin, les atomes sont arrangés de manière régulière provoquant la présence de « canaux » entre les rangées atomiques comme représentés sur la Figure II-15. Lors de l'implantation, les ions qui se retrouvent confinés dans ces canaux n'auront que peu d'interactions avec le matériau et vont s'implanter beaucoup plus en profondeur.

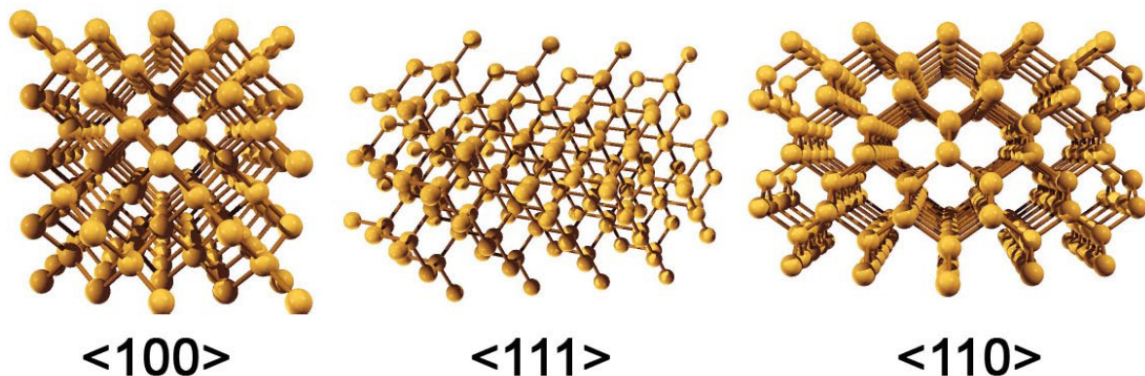


Figure II-15 : Visualisation schématique des « canaux » en fonction des directions cristallines du silicium [130].

Afin de limiter ce phénomène, il est possible d'incliner le substrat par rapport au faisceau d'ions dans une configuration où ces canaux sont réduits. Cette inclinaison se fait par la modification de deux angles :

- Le « tilt » : angle entre le faisceau incident et la normale à la surface du substrat
- Et le « twist » : angle de rotation du substrat dans son plan.

Dans le cas d'un substrat en silicium d'orientation (100), les angles usuels utilisés pour réduire la canalisation des ions sont un tilt de 7° et un twist de 27°.

Le principal inconvénient de l'implantation BLII reste le coût de l'équipement et les faibles cadences de production. Une technique d'implantation alternative mieux adaptée aux contraintes de l'industrie du photovoltaïque est l'implantation par immersion plasma présentée ci-dessous.

II.2 L'implantation par immersion plasma, une technique innovante

II.2.1 Principe de l'implantation par immersion plasma

Dans cette technique alternative, le substrat est directement placé en contact avec la source

d'ions. Ce principe a été mis en évidence pour la première fois en 1963 par Hans Strack [137]. Le schéma d'un système par immersion plasma est représenté sur la Figure II-16.

Le principe est le suivant : une fois l'échantillon positionné dans la chambre, celle-ci est mise sous vide (environ 1.10^{-6} mbar). Le gaz contenant l'espèce à implanter est alors introduit dans la chambre et ionisé. Pour générer le plasma, de nombreuses sources peuvent être utilisées telles qu'une source radio-fréquence (RF), une source à décharge ou une source ICP (plasma à couplage inductif). Une différence de potentiel pulsée (de l'ordre du kV) est alors appliquée entre la cathode sur laquelle repose l'échantillon et une anode reliée à la masse. Durant le pulse de tension négative, une gaine ionique se forme autour de la cathode, englobant l'échantillon. Les ions positifs présents dans le plasma sont alors accélérés à travers la gaine et projetés sur l'échantillon. Celui-ci est positionné sur un porte-échantillon rotatif pour assurer un dopage homogène.

L'implantation par immersion plasma est une compétition entre trois différents mécanismes que sont l'implantation, le dépôt et la gravure du substrat. La contribution des trois procédés dépend des espèces présentes dans le plasma ainsi que des conditions d'implantation. Les fortes tensions de polarisation (supérieure à 1keV) évitent le mécanisme de dépôt et privilégient l'implantation des ions.

Les principaux paramètres qui contrôlent l'implantation PIII sont tout d'abord la tension de polarisation et la dose d'ions implantés qui de manière similaire à l'implantation par BLII modifient le profil de concentration en dopants (cf. partie II.2.2). D'autres paramètres tels que la pression du gaz ou la puissance RF contrôlent la formation du plasma (cf. partie II.2.3) et de manière indirecte peuvent également avoir une influence sur le profil implanté.

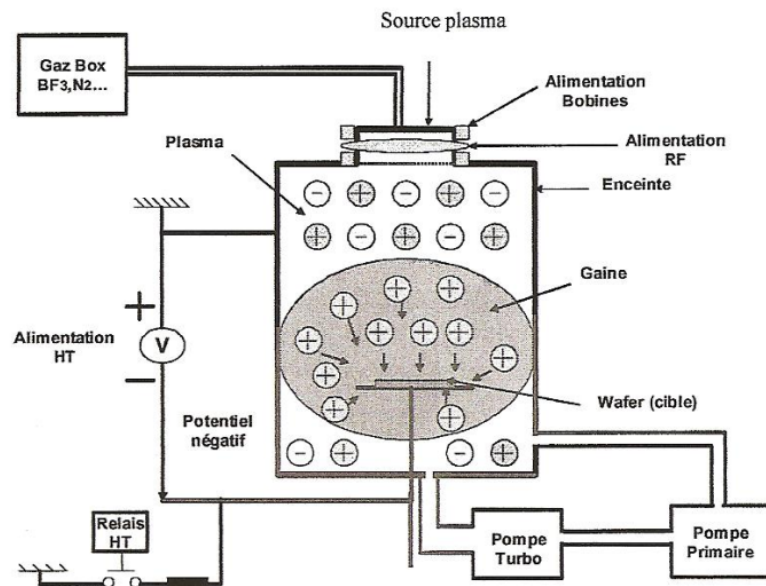


Figure II-16 : Schéma d'un implantateur par immersion plasma [136].

II.2.2 Contrôle du profil d'ions implantés

Lors de l'accélération vers l'échantillon, les ions subissent de nombreuses collisions au sein de la gaine de plasma qui entraînent des changements de direction et des échanges

d'énergie, on parle d'implantation « multi-énergétique ». Une grande partie des ions est donc finalement implantée avec une énergie inférieure à celle induite par la tension appliquée aux électrodes. On peut considérer que le profil d'atomes dopants est la résultante d'une multitude de profils d'implantation ionique classiques à des énergies inférieures à la tension appliquée. Le profil de concentration qui en découle (cf. courbe rouge sur la Figure II-17) est maximal au niveau de la surface.

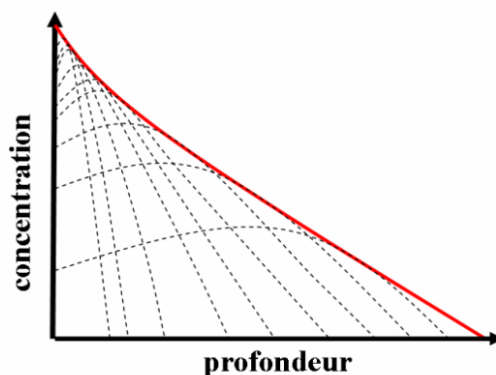


Figure II-17 : Schéma du profil de dopant après implantation PIII [138].

L'influence de la dose d'implantation et de la tension de polarisation sur ce profil de concentration, est illustrée sur la Figure II-18 dans le cas d'implantations PIII à partir de gaz précurseurs BF_3 ou PH_3 . Comme pour l'implantation par BLII, l'augmentation de la dose correspond à une translation du profil de bore vers les plus fortes concentrations, tandis que la variation de la tension de polarisation modifie la profondeur de la jonction.

La principale différence par rapport à l'implantation BLII est la position du maximum de concentration qui reste au niveau de la surface même pour des énergies plus importantes. On peut remarquer sur la Figure II-18b, que le phosphore peut être implanté sur une très faible profondeur, c'est une particularité de cette technique qui peut devenir un avantage conséquent pour la réalisation de jonctions minces.

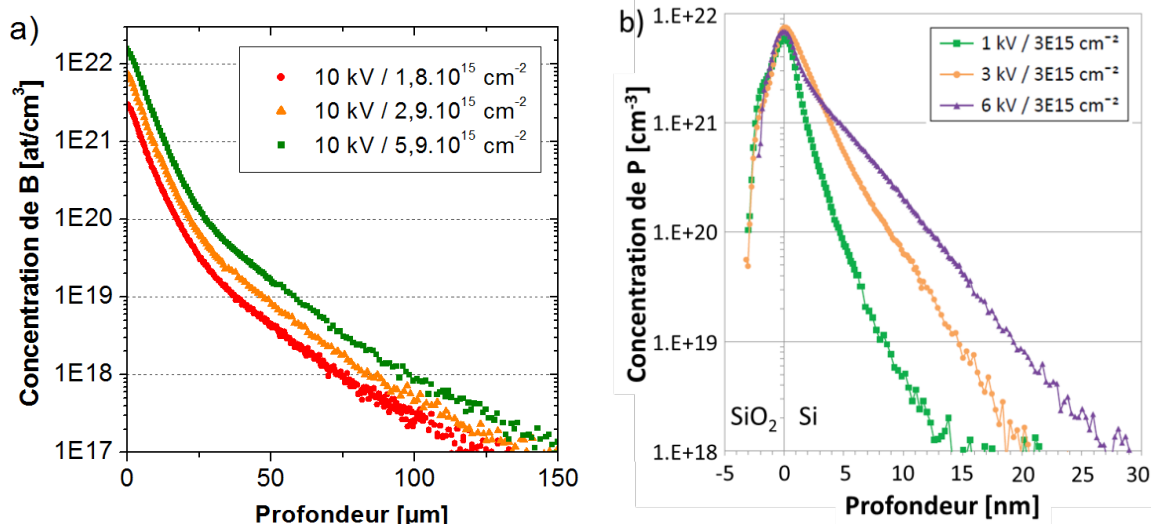


Figure II-18 : a) Profils SIMS de concentration en bore mesurés après implant BF_3 par PIII à différentes doses b) Mesure SIMS après implant PH_3 par PIII à différentes tensions de polarisation [139].

Les doses mentionnées dans les mesures SIMS ci-dessus correspondent aux doses « machines » mesurées au cours de l'implantation. Cette dose est calculée par la Relation (II-4) à partir du courant collecté sur le support de l'échantillon, elle comptabilise ainsi le nombre d'ions implantés sur l'échantillon. Cette dose diffère de la dose « réelle » d'atomes de bore ou de phosphore implantés. En effet, contrairement à l'implantation BLII, il n'y a pas de sélection de masse dans l'implantation par PIII et toutes les espèces ionisées positives présentes dans le plasma sont susceptibles d'être implantées. Par exemple pour un plasma formé à partir de BF_3 , celui-ci se décompose en plusieurs espèces ioniques positives (BF_2^+ , BF^+ , B^+ , F^+), toutes implantées lors du pulse de tension négative. Ainsi, lors de la mesure de la dose d'ions implantés, les ions F^+ sont comptabilisés alors qu'ils n'apportent pas d'atomes de bore. De plus, les ions neutralisés après leur accélération vers le substrat ne sont pas comptabilisés. Ceci explique la différence entre la dose « machine » mesurée au cours de l'implantation et la dose « réelle » en dopants. Il n'existe pas de lien direct entre ces deux paramètres, car la dose réelle dépend de la formation et de la décomposition du plasma qui est un phénomène complexe comme on va le voir dans la partie suivante.

Pour toutes ces raisons il devient évident que la simulation de l'étape d'implantation par immersion plasma est bien plus complexe que celle de l'implantation par faisceau d'ions. Cette simulation est toujours en cours de développement même si les résultats récents sont très encourageants [140][141].

On peut également noter que les angles de « tilts » d'implantation sont variés avec cette technologie à cause des changements de direction que subissent les ions lors des collisions dans la gaine. Le dopage par immersion plasma est donc un candidat très intéressant pour des applications de dopage sur des structures 3D, les ions venant s'implanter sur le substrat quel que soit le degré de complexité de la surface.

II.2.3 Influence des paramètres plasmas

La formation du plasma et de la gaine ionique dépendent de différents paramètres aussi variés que la pression, la puissance RF, la géométrie et les conditions de surface des électrodes et la durée du pulse de tension.

Ces paramètres influencent indirectement le profil de concentration en dopants implantés, en modifiant la composition du plasma et le taux de collisions que subissent les ions incidents dans la gaine. Un exemple de la décomposition du plasma BF_3 en fonction de la puissance RF est montré sur la Figure II-19. On remarque que plus la puissance augmente plus la quantité d'ions légers dans le plasma est importante [142]. Également, un lien direct a été démontré entre la variation de la durée du pulse de tension et l'épaisseur de la gaine ionique, épaisseur qui va ensuite influencer les collisions que subissent les ions incidents [138].

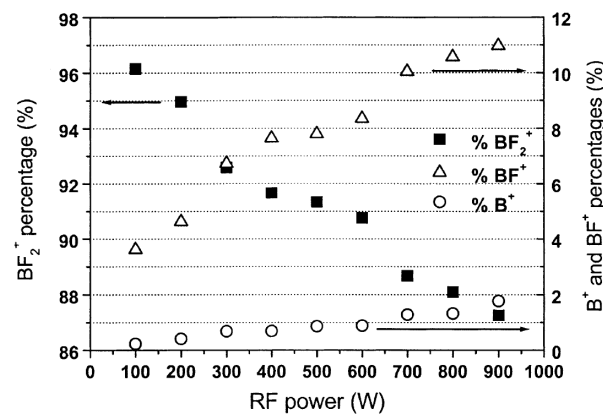


Figure II-19 : Répartition des ions implantés lors du procédé de dopage par plasma BF_3 [142].

Malgré la complexité du contrôle de l'implantation par immersion plasma, ce procédé peut être très compétitif pour certaines applications comme la réalisation de jonctions minces ou l'implantation de structures 3D. Les avantages et inconvénients pour une application aux cellules solaires sont détaillés dans la partie suivante.

II.3 Bilan : comparaison des deux techniques

Le Tableau II-1 ci-dessous, résume les avantages et inconvénients des deux techniques d'implantation présentées précédemment.

Tableau II-1 : Principales caractéristiques des implantations par PIH et BLII.

	Implantation par faisceau d'ions (BLII)	Implantation par immersion plasma (PIH)
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> → Contrôle précis de l'implantation (espèce, profondeur, dose) grâce à la sélection de masse et à la mesure précise de la dose → Technique depuis longtemps étudiée et maîtrisée (Simulation du procédé possible) 	<ul style="list-style-type: none"> → Équipement simplifié (dopage bas coût) → Cadence potentiellement supérieure (durée du traitement indépendant de la surface à implanter) → Implantation sur structure 3D possible (direction d'implantation variée)
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> → Complexité de la machine (coût et poids important) → Nécessite un balayage de la plaque (la durée du traitement dépend de la surface implantée) 	<ul style="list-style-type: none"> → Absence du tri de masse (contamination et mesure de la dose réelle difficile) → Peu de variation possible sur la profondeur du pic d'implantation (pic en surface) → Simulation du profil implanté encore non maîtrisée

Ces avantages et inconvénients dépendent du type d'application visée. Dans le cas du dopage des cellules solaires, le coût réduit de l'implantation PIII est un avantage non négligeable. Cette baisse de coût provient d'une part de l'équipement lui-même qui se trouve simplifié (absence de sélection de masse, de mise en forme du faisceau et de balayage de l'échantillon), mais aussi de son intégration moins coûteuse dans la chaîne de production (superficie et poids plus faible) et d'un gain en temps avec une durée d'implantation qui diminue.

Cet avantage est nuancé par les difficultés de contrôler le profil de concentration de dopant implanté (pas de mesure de la dose « réelle », pas de tri de masse).

Dans le cadre de cette thèse, les deux techniques seront utilisées afin de comparer leur potentiel respectif pour obtenir des zones dopées correspondant aux critères du dopage des cellules solaires.

III. Application de l'implantation ionique aux cellules solaires

III.1 Réalisation de cellules solaires par implantation ionique

L'utilisation de l'implantation ionique pour la réalisation du dopage des cellules solaires n'est pas une idée récente. De nombreuses études ont été menées dès les années 80 sur l'implantation BLII aboutissant à des rendements de plus de 18% sur de petites surfaces par l'utilisation de deux types de dopage, un dopage au phosphore en face avant et dopage au bore en face arrière [143]. Ces recherches se sont raréfiées dans les années suivantes à cause du coût trop élevé de cette technologie pour l'industrie photovoltaïque et de la cadence de production trop faible.

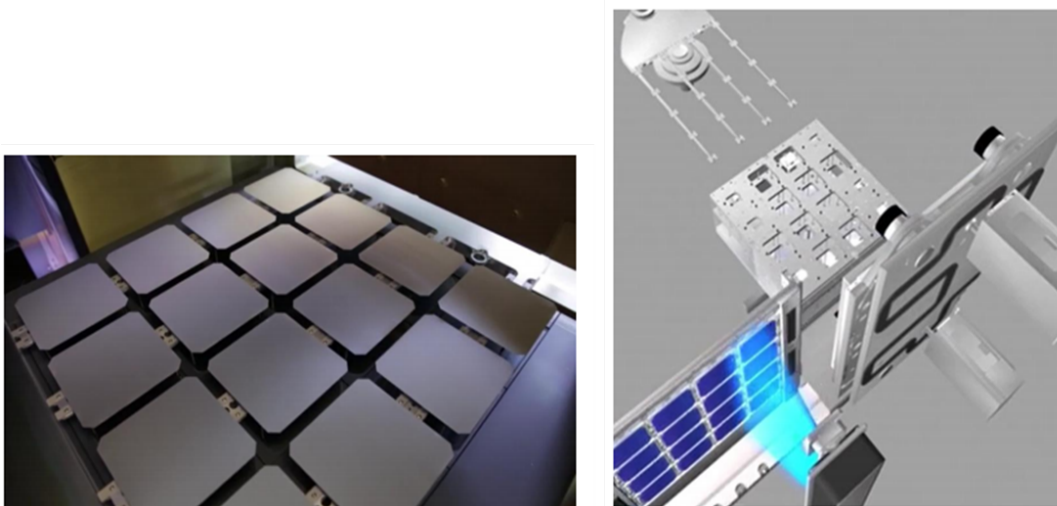


Figure II-20 : Images de la 2^{ème} génération de l'implanteur Solion XP développé par AMAT et dédié à l'industrie photovoltaïque (manipulation de plateaux de 16 cellules et passage de ces plateaux (aller-retour) devant le faisceau d'ions pour une implantation simultanée des 16 cellules) [144].

Depuis 2010, le développement d'implanteurs dédiés aux applications du photovoltaïque a été mené par différents industriels. Les équipements ont été reconfigurés pour atteindre des cadences de production proches des 3000 plaquettes par heure. La dernière génération d'implanteur par faisceau d'ions Solion® XP d'Applied Materials s'approche de cet objectif grâce à l'implantation simultanée de 16 plaquettes [144] (cf. Figure II-20). D'autres industriels comme Intevac Inc. ont développé une technique d'implantation mixte entre l'implantation BLII (avec faisceau d'ions) et l'implantation PIII (sans séparateur de masse) parfaitement adaptée à l'industrie du photovoltaïque par son fonctionnement en ligne [145].

Ces nouveaux implanteurs ont relancé l'intérêt porté à cette technique de dopage. Depuis leurs développements, de nombreux articles ont été publiés sur l'utilisation de l'implantation pour la réalisation des différentes zones dopées des cellules solaires. La Figure II-21 fait apparaître ces différentes utilisations possibles, avec la réalisation de dopages homogènes au bore ou au phosphore en face avant ou face arrière des cellules (émetteur, BSF ou FSF) et la réalisation de dopages sélectifs ou localisés.

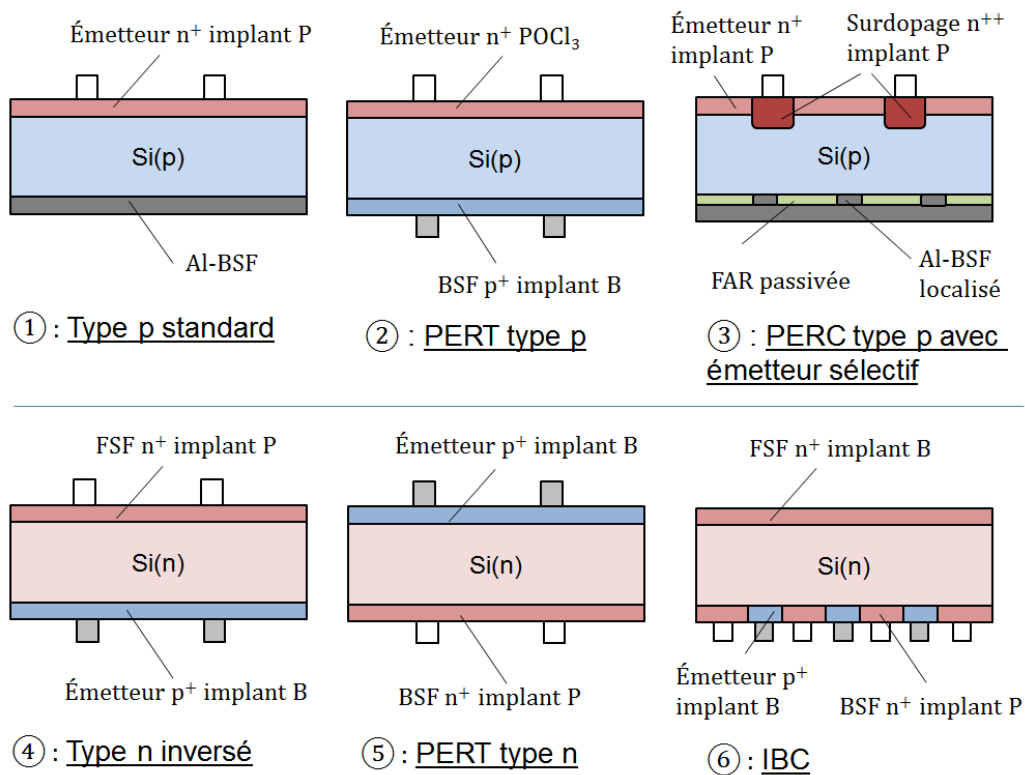


Figure II-21 : Structures des différents types de cellules solaires utilisant l'implantation ionique comme technique de dopage.

L'état de l'art présenté sur le Tableau II-2 illustre le potentiel intéressant de l'implantation ionique pour l'obtention de cellules à haut rendement. En effet, sur les six structures présentées, qui correspondent aux structures implantées de la Figure II-21, toutes dépassent les 19% de rendement et la structure IBC par implantation atteint même les 22,1%. La structure standard de type p ①, présente une amélioration de 0,8%_{abs} en remplaçant

simplement la diffusion gazeuse POCl_3 par l'implantation d'ions phosphore [146]³.

Tableau II-2 : État de l'art des cellules solaires en silicium cristallin utilisant l'implantation ionique BLII comme technique de dopage.

Structure	Usage de l'implantation	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]	FF [%]	η [%]	Surface [cm ²]	Ref.
①	Emetteur homogène n^+	37,7	634	79,8	19,1	239	[146]
②	BSF homogène p^+	38,0	633	80,5	19,3	4	[147]
③	Emetteur sélectif n^+	38,1	650	79,3	19,6	239	[148]
④	Emetteur p^+ et FSF n^+ homogènes	39,8	631	77,3	19,4	4	[149]
⑤	Emetteur p^+ et BSF n^+ homogènes	38,5	654	78,8	20,3	239	[150]
⑥	Emetteur et BSF localisés en FAR	41,6	676	78,5	22,1	239	[151]

Remarquons que pour les structures de type PERC (③) et PERT (⑤), les tensions en circuit ouvert ainsi que les rendements sont équivalents à ceux obtenus par diffusion (cf. chapitre I § III.2) et que toutes ces structures utilisent l'implantation d'ions bore ou phosphore.

De faibles densités de courant de saturation J_{0e} ont également été mesurées sur des émetteurs dopés au phosphore et au bore par implantation ionique. En fonction de la dose d'implantation, des J_{0e} compris entre 50 et 110 fA/cm² ont été obtenus sur un dopage n^+ au phosphore [152] et des J_{0e} inférieurs à 40 fA/cm² ont été mesurés dans le cas d'un dopage p^+ au bore [153]. Ces résultats, proches des valeurs théoriques, confirment la bonne adéquation du dopage par implantation ionique avec la réalisation des émetteurs des cellules solaires.

Tous les résultats présentés dans le Tableau II-2 ont été réalisés à partir d'implanteurs classiques à faisceau d'ions. À l'exception de quelques études sur la caractérisation d'émetteurs dopés au phosphore [154], l'absence presque totale de publications sur l'utilisation de l'immersion plasma pour la réalisation des cellules solaires a renforcé l'intérêt d'explorer cette voie au cours de ces travaux de thèse.

III.2 Avantage du dopage par implantation ionique sur la diffusion gazeuse haute température

Cette dernière partie a pour objectif de discuter des avantages et inconvénients du dopage par implantation ionique, en gardant à l'esprit aussi bien les aspects scientifiques qu'industriels.

Concernant les points positifs, en plus du potentiel en rendement déjà évoqué dans le paragraphe précédent, un des avantages majeurs de l'implantation ionique est la possibilité de

³ Dans leur étude un rendement de 18,3% est mesuré sur la structure standard de type p par diffusion gazeuse.

simplifier les procédés de fabrication des cellules solaires. La réduction du nombre d'étapes technologiques est un objectif primordial du point de vue industriel, qui apporte des avantages sur plusieurs niveaux (gain en coût de production, réduction du taux de casse des plaques...).

La simplification des procédés par l'utilisation de l'implantation est d'autant plus significative que la structure de la cellule est complexe. La réduction du nombre d'étapes devient intéressante dès la réalisation de structures de type PERT (exemple Figure II-22). En effet grâce à son caractère unidirectionnel, l'implantation n'est réalisée que sur une seule face des plaquettes, évitant toutes les étapes de dépôt et de retrait de barrières, utilisées pour localiser la diffusion en face avant ou en face arrière des cellules.

Cette simplification augmente encore d'un cran lors de la réalisation de dopages localisés comme sur les cellules IBC. En effet, la possibilité d'insérer des masques durs entre le faisceau d'implantation et le substrat permet d'implanter directement des motifs en 2D [144]. D'autre part, l'insertion de ces masques pendant l'implantation permet la formation d'émetteurs sélectifs (dopés n^+ entre les contacts et n^{++} sous les contacts) en une seule étape d'implantation [155].

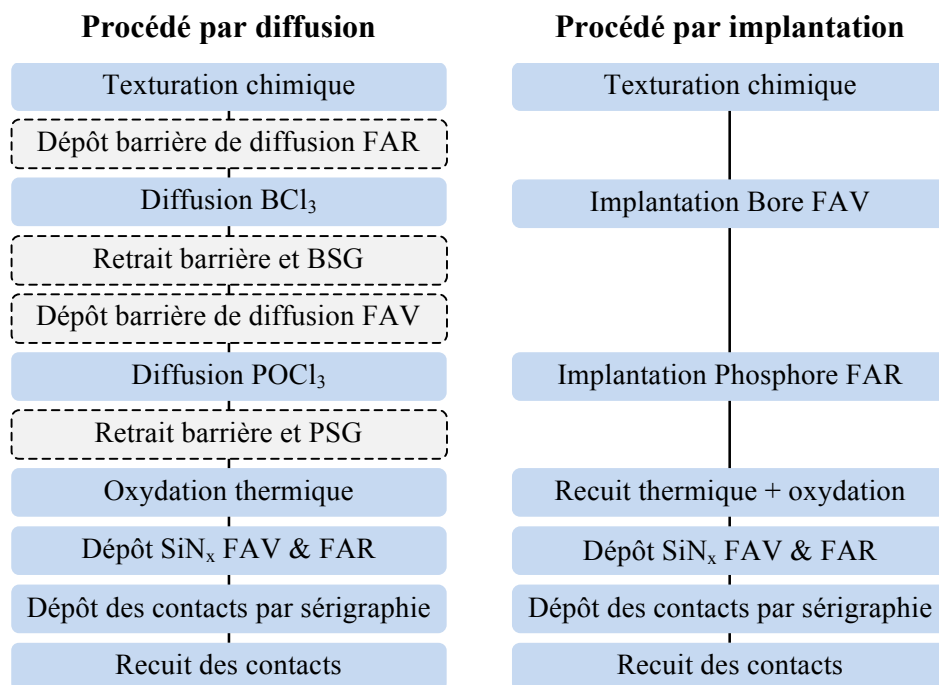


Figure II-22 : Simplification de procédé de fabrication de la structure PERT type n en remplaçant la diffusion gazeuse par l'implantation ionique.

Un deuxième avantage de l'implantation ionique réside dans la flexibilité du dopage avec non seulement un large choix possible sur l'espèce dopante, mais aussi le contrôle du profil de concentration en dopants par la variation des conditions d'implantation et de recuit thermique. Cette maîtrise du profil de dopant offre la possibilité d'optimiser la concentration et la profondeur des jonctions en fonction de l'application souhaitée (émetteur, BSF, FSF) et ouvre la voie aux futures générations de cellule avec la formation possible d'émetteurs peu dopés.

Néanmoins, en plus des problèmes de coût d'équipement, le principal inconvénient de cette

technique se trouve dans la nécessité d'ajouter après l'implantation ionique une étape de recuit thermique ou laser pour activer les dopants et guérir les défauts d'implantation. Toutefois, cette étape haute température peut être simultanément utilisée pour la croissance d'un oxyde thermique évitant ainsi l'ajout d'une seconde étape haute température pour la formation des couches de passivation [146].

IV. Objectifs de la thèse

Nous avons mis en évidence au cours des deux chapitres précédents, d'une part la nécessité de développer de nouvelles techniques de dopage permettant la réalisation de jonctions aux profils variés et d'autre part un besoin important du point de vue industriel de simplifier les procédés existants.

La voie proposée dans cette thèse pour répondre à ces besoins est l'utilisation du dopage par implantation ionique avec un double objectif :

- Tout d'abord étudier les propriétés électriques et structurales des zones dopées n^+ et p^+ par implantation ionique avec la comparaison de diverses sources dopantes (bore, phosphore, arsenic) et de différentes techniques d'implantation (implantation classique et implantation par immersion plasma).
- Puis dans un second temps d'intégrer ces briques technologiques dans la réalisation de deux types de structure : les cellules de type p standard et les cellules PERT sur substrat de type n.

Suite au chapitre III qui sera dédié à la description des techniques expérimentales et des outils de caractérisation, le chapitre IV sera consacré à l'étude du premier objectif et le chapitre V au développement des cellules standard de type p et des cellules PERT de type n par implantation.

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente tout d'abord les principales techniques expérimentales utilisées dans cette thèse ainsi que les différentes structures étudiées. Dans un second temps les différents outils de caractérisation seront détaillés.

I. Procédés expérimentaux

I.1 Structures étudiées

I.1.1 Structures symétriques

L'étude de la qualité électrique des zones dopées par implantation ionique nécessite la réalisation de structures symétriques. Ces structures symétriques permettent la mesure de la densité de courant de saturation de l'émetteur ou du BSF (notée J_{0e} ou J_{0BSF}) ainsi que de la tension implicite de circuit ouvert ($V_{oc_implicite}$) par la méthode proposée par Cuevas [156] qui sera détaillée dans la partie II.1.1.

Trois types de structures symétriques ont été réalisés au cours de cette thèse. Elles sont présentées sur la Figure III-1. Les structures $n^+/p/n^+$ et $p^+/n/p^+$ ont été utilisées pour l'étude des émetteurs dopés n^+ au phosphore et des émetteurs dopés p^+ au bore et la structure $n^+/n/n^+$ pour la caractérisation des champs répulsifs en face arrière (BSF) dopés n^+ au phosphore ou à l'arsenic.

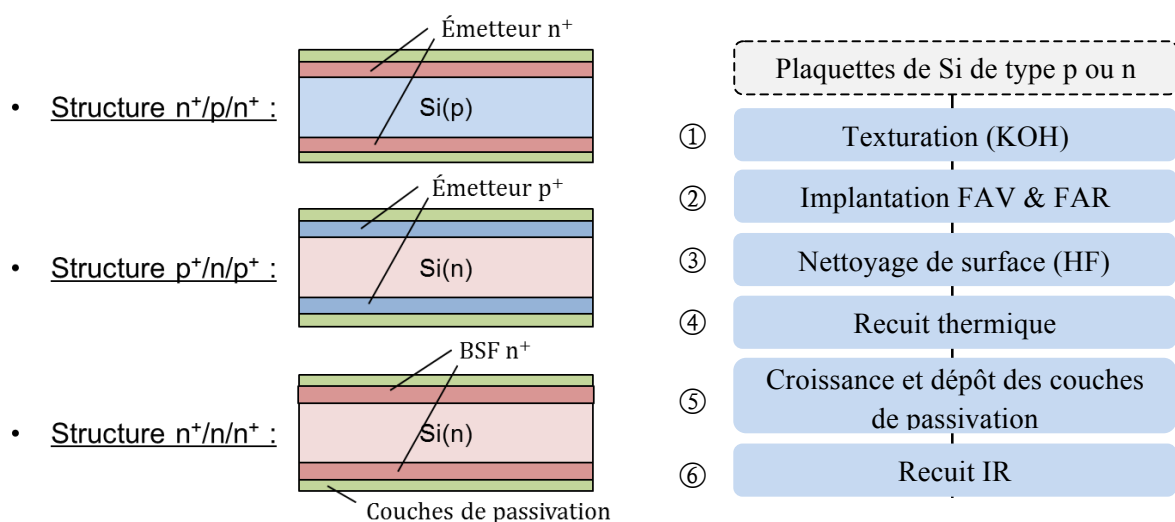


Figure III-1 : Schémas et procédé de fabrication des structures symétriques.

Le procédé général de fabrication de ces structures est détaillé sur la Figure III-1. Pour toutes ces études, des plaquettes en silicium Cz (100) de surface 239 cm^2 , d'épaisseur $\sim 200 \mu\text{m}$ et de format « pseudo carré » noté 156PSQ ont été utilisées. Les structures symétriques ont été réalisées aussi bien sur des plaquettes en silicium de type p que de type n, avec des

résistivités comprises entre 2 et 11 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour les plaquettes de type p et entre 2 et 7 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour les plaquettes de type n.

Étant donné que des plaquettes de provenances variées ont été utilisées tout au long de la thèse, une mesure de la durée de vie effective d'une plaquette de référence a été réalisée en parallèle de la fabrication des structures symétriques. Cette mesure permet de vérifier que les études sont effectuées sur des substrats de qualité similaire. Elle se fait par la technique IC-PCD (pour Inductively Coupled Photoconductive Decay) détaillée dans le § II.1.1 après avoir réalisé les étapes ① et ⑤ de la Figure III-1.

La fabrication des structures symétriques commence par la texturation des plaquettes dans une solution à base d'hydroxyde de potassium (KOH) réduisant leur épaisseur à 190 μm . À l'issue de cette texturation, des pyramides de 8 à 10 μm sont formées de manière aléatoire en surface permettant d'atteindre une réflectivité effective comprise entre 13% et 14% (sur l'intervalle de longueur d'onde $300\text{nm} < \lambda < 1200\text{nm}$). Les étapes ②, ④ et ⑤ qui suivent seront plus amplement détaillées dans les parties I.2, I.3 et I.4 de ce chapitre. Elles correspondent à l'implantation d'ions sur chaque face de la plaquette, au recuit thermique, et au dépôt des couches diélectriques de passivation. On peut noter qu'en raison du transfert des plaques sur une autre plateforme technologique pour l'étape d'implantation, un nettoyage chimique est réalisé au retour avant l'étape de recuit thermique⁴. La dernière étape correspond au recuit dans un four infrarouge (IR) à passage, il sera noté « Recuit IR » par la suite. Ce recuit permet de simuler la fin du procédé de fabrication des cellules solaires, où il est normalement réalisé pour que les pâtes de métallisation traversent les couches diélectriques. Il est utilisé ici, car il participe également à l'amélioration de la passivation de la surface et du volume en permettant la diffusion de l'hydrogène contenu dans les couches de SiN_x [46].

Une fois réalisées, ces structures sont caractérisées par les différentes techniques détaillées dans le § II.1. En plus de la mesure du J_{0e} et du $V_{oc_implicite}$ déjà mentionnée ci-dessus, ces caractérisations permettent l'évaluation de la résistance carrée (R_{sheet}) de la zone dopée n^+ ou p^+ , l'observation des défauts d'implantation et la mesure de la redistribution des dopants dans le silicium. Les valeurs des J_{0e} , $V_{oc_implicite}$ et R_{sheet} données dans le chapitre IV correspondent aux moyennes mesurées sur 3 à 5 plaquettes, les barres d'erreur représentant la variation entre plaquettes. Certaines caractérisations telles que la mesure du profil de dopants par SIMS nécessitent une surface d'échantillon polie. Pour cela, les étapes ② à ⑥ sont réalisées en parallèle sur des plaquettes en silicium polies. Comme on le verra dans le § I.2, la dose d'implantation doit être adaptée lors du passage d'une surface texturée à polie.

I.1.2 Cellules solaires

Dans un second temps ces zones dopées p^+ et n^+ ont été intégrées dans la réalisation des

⁴ Sauf indication contraire dans la partie II du chapitre IV.

cellules solaires. Deux types de structures ont été développées, les cellules standard de type p et les cellules PERT de type n (cf. schémas ① et ⑤ présentés sur la Figure II-21 dans le chapitre II § III.1).

Les procédés de fabrication de ces cellules dopées par implantation seront détaillés dans le chapitre V. Pour rappel le procédé de fabrication des cellules standard de type p, utilisant le dopage classique par diffusion gazeuse haute température, est présenté sur la Figure III-2. Il sera utilisé comme procédé de référence par rapport aux procédés par implantation.

Ce procédé de référence comprend sept étapes. Après la texturation des plaquettes en silicium de type p dans une solution à base de KOH, une diffusion gazeuse est effectuée à partir du précurseur POCl_3 . Cette diffusion comprend une étape de dépôt d'environ 15 min suivie d'un recuit ou « drive-in », la température maximale atteinte étant comprise entre 800°C et 880°C . Lors de l'étape de dépôt, un verre de phosphore (PSG), de formule chimique $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ et d'épaisseur comprise entre 50 et 100 nm, se forme en surface des plaquettes. Le PSG agit ensuite comme source dopante pour former un émetteur n^+ d'environ 400 nm de profondeur sur toutes les faces des plaquettes.

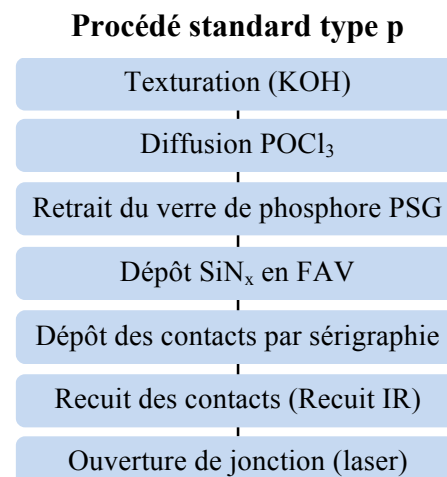


Figure III-2 : Procédé de fabrication des cellules de type p standard par diffusion.

Après le retrait de ce verre de phosphore dans une solution d'acide fluorhydrique concentrée à 5%, une couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$ d'environ 70 nm est déposée en face avant par PECVD avec une température de dépôt de 450°C . L'utilité de cette couche est double : passiver la surface et réduire la réflectivité. Cette réflectivité est fortement dépendante de l'épaisseur de la couche de SiN_x . L'épaisseur est donc optimisée pour minimiser la réflectivité effective de la face avant. L'optimal proche de 70 nm permet d'abaisser la réflectivité effective à $\sim 5\%$ ($300\text{ nm} < \lambda < 1200\text{ nm}$) lorsque cette couche est associée à une texturation KOH sur du c-Si.

Les pâtes de métallisation sont ensuite déposées par sérigraphie. En face avant, des lignes à base d'argent sont dopées afin de former un contact ohmique sur l'émetteur dopé n^+ , tandis que sur la face arrière une pâte métallique à base d'aluminium est déposée sur toute la surface de la plaquette. Suite à ces dépôts, une étape d'étuvage pour retirer les solvants et un recuit IR sont effectués. Lors de ce recuit, la fritte de verre contenue dans les pâtes entre en fusion ce qui leur permet de traverser les éventuelles couches diélectriques pour prendre le contact sur l'émetteur et la base. En face arrière, un alliage Al-Si (de 2 à 5 μm) ainsi qu'une couche de silicium dopée p^+ par l'aluminium (de 7 à 10 μm) sont créés lors de ce recuit [157]. L'empilement de cette zone dopée p^+ sur la base de type p forme un champ répulsif p^+/p (ou BSF) comme observé sur la Figure I-1.

Enfin, une ouverture de jonction est réalisée à l'aide d'un laser en suivant le pourtour de la plaque pour isoler la face avant de la face arrière. Cette étape est nécessaire, car lors de la diffusion l'émetteur dopé n^+ est réalisé sur toutes les surfaces de la plaquette. La cellule est donc, après le recuit des contacts métalliques, court-circuitée par la présence de la jonction sur les bords.

I.2 Étape d'implantation ionique

Deux équipements d'implantation ionique différents ont été utilisés pour ces travaux de thèse : un implantateur classique VISta HC de chez Varian Semiconductor Equipment (VSEA) pour les implantations par faisceau d'ions et un implantateur Pulsion® de la société Ion Beam Service (IBS) pour les implantations par immersion plasma. Les étapes d'implantation ont été réalisées dans le cadre de différentes collaborations avec VSEA, IBS et le CEA LETI. Cette section vise à détailler les différentes conditions d'implantation qui ont été utilisées sur ces deux équipements avec tout d'abord les particularités liées à l'implantation sur des substrats texturés.

I.2.1 Implantation sur substrats texturés

La réalisation de cellules solaires par implantation nécessite d'effectuer l'implantation sur des substrats texturés. Les pyramides, formées sur les plaquettes en Si d'orientation $\langle 100 \rangle$, sont constituées de quatre triangles dans les plans (111) sur une base carrée dans le plan (100). La formation de ces pyramides, d'environ 10 μm de hauteur, augmente la surface développée des plaquettes par un facteur α exprimé dans la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{\cos(\theta)} = 1,7 \quad \text{avec} \quad \theta = 54,7^\circ \text{ l'angle entre les plans (100) et (111)} \quad (\text{III-1})$$

Pour rappel un des principaux paramètres permettant de contrôler le dopage par implantation est la mesure de la dose de dopants implantés. Cette mesure se fait par unité de surface, mais ne prend pas en compte l'augmentation de la surface développée due à la présence des pyramides. Ainsi, lors de l'implantation d'une dose D sur un substrat texturé, la dose réellement reçue sur les faces des pyramides est divisée par un facteur 1,7⁵. Pour toutes les caractérisations nécessitant une surface polie, la dose d'implantation a donc été réduite par ce facteur. Ainsi les mesures se font sur une jonction proche de celle présente sur les faces des pyramides.

I.2.2 Implantation par faisceaux d'ions

Le Tableau III-1 ci-dessous résume les différentes conditions d'implantation utilisées dans le cas des implantations classiques.

⁵ On considère ici uniquement la variation de la surface implantée et non celle du volume implanté car la dimension de la profondeur d'implantation ($< 200 \text{ nm}$) est négligeable par rapport à la hauteur des pyramides ($\sim 10 \mu\text{m}$).

Tout d'abord un angle de « tilt » de 7° a été appliqué entre le faisceau d'ions incident et la normale à la surface de la plaquette afin d'éviter le phénomène de canalisation des ions. Pour réduire l'inhomogénéité entre les différentes faces des pyramides, quatre rotations du substrat de 90° sur lui-même ont ensuite été appliquées lors de l'implantation.

Tableau III-1 : Paramètres des implantations BLII utilisés dans cette thèse.

Espèce implantée	P^+ ; As^+ ; B^+ et BF_2^+
Dose d'implantation (D_i)	De 5.10^{14} à 2.10^{16} at/cm ²
Courant d'implantation	~ 10 mA
Énergie d'implantation	10 keV
Angle de « tilt »	7°

Quatre espèces différentes ont été implantées par faisceau d'ions : P^+ , As^+ , B^+ et BF_2^+ . Le paramètre qui va varier dans les études est la dose d'implantation D_i . L'impact de cette dose sur la qualité électrique des zones dopées sera étudié pour chaque dopant. D'autre part, l'énergie d'implantation a été fixée à 10 keV pour tous les dopants afin d'obtenir des profils de jonction après recuits thermiques similaires à ceux obtenus par diffusion gazeuse (cf. chapitre IV). En outre, cette faible énergie d'implantation favorise la dissolution des défauts d'implantation et limite la formation de défauts étendus grâce à la proximité de la surface [83], plusieurs études ont également montré un impact favorable de la réduction de l'énergie d'implantation sur les performances des cellules solaires [150]. Enfin, le courant d'implantation a été choisi à 10 mA pour réduire le temps de procédé et s'approcher de conditions réalisables au niveau industriel.

I.2.3 Implantation par immersion plasma

Deux types de dopage ont été réalisés par immersion plasma : le dopage au phosphore et le dopage au bore. Le gaz précurseur PH_3 a été utilisé pour le premier tandis que le gaz BF_3 a été choisi pour le second. Le précurseur B_2H_6 est une autre option qui peut être envisagée pour le dopage au bore. Le choix s'est cependant porté sur le gaz BF_3 moins toxique et moins inflammable que le B_2H_6 .

Pour ces implantations la tension de polarisation a été prise au maximum, soit 10 kV pour la chambre utilisée, afin de favoriser le mécanisme d'implantation par rapport au mécanisme de dépôt.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II § II.2.2, on différencie dans le cas de l'immersion plasma la dose machine (dose d'ions mesurée lors de l'implantation, notée D_m) de la dose réelle de dopants implantés. La dose réelle est dépendante de nombreux paramètres qui impactent la formation du plasma tels que la pression dans la chambre, la puissance RF ou la géométrie des électrodes et de la chambre. Ces paramètres ayant varié au cours de la thèse, la solution trouvée pour pouvoir comparer les études entre elles est de se référer à la résistance carrée R_{sheet} obtenue après un même recuit thermique. En effet, cette résistance carrée est directement liée à la concentration en dopants actifs (cf. § II.1.2 de ce chapitre),

celle-ci est donc un bon indicateur de la dose réelle implantée.

Dans le cas de l'implantation à partir du gaz PH_3 , quatre différentes configurations de plasma ont été utilisées dans cette thèse. Pour chacune de ces configurations la correspondance entre une dose machine D_m et le R_{sheet} mesuré pour cette dose après un recuit thermique d'une heure à 860°C est donnée sur le Tableau III-2. Ces conditions de référence sont notées D1 à D4.

Tableau III-2 : Correspondance entre les conditions d'implantations et la résistance carrée dans le cas d'une implantation PIII à partir du gaz PH_3 .

Précurseur	Tension de polarisation	Conditions d'implantation	Notation	R_{sheet} après un recuit à 860°C (1h)
PH_3	10 kV	$D_m=1,0 \cdot 10^{15} + \text{plasma 1}$	D1	$53 \Omega/\square$
		$D_m=1,5 \cdot 10^{15} + \text{plasma 2}$	D2	$73 \Omega/\square$
		$D_m=1,9 \cdot 10^{15} + \text{plasma 3}$	D3	$78 \Omega/\square$
		$D_m=1,9 \cdot 10^{15} + \text{plasma 4}$	D4	$68 \Omega/\square$

On retiendra que pour le précurseur PH_3 des doses machines entre $1,0 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ et $3,0 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ ont été utilisées avec quatre conditions de plasma différentes (variation de la pression, de la puissance RF, ou du support de l'échantillon). Dans le cas des implantations à partir du BF_3 , les conditions de formation du plasma sont restées fixes avec une puissance RF de 450 W et une pression de $6 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$. Pour ce précurseur, les doses machines ont varié de $3,0 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ à $3,0 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$.

I.3 Étape de recuit thermique

Cette étape suit le nettoyage chimique dans le procédé présenté sur la Figure III-1. Elle correspond à un recuit thermique de type classique utilisé à la fois pour activer les dopants et guérir les défauts d'implantations. Ce recuit est réalisé dans un four d'oxydation horizontal constitué d'un tube en quartz pouvant monter à des températures de 1100°C par l'intermédiaire de résistances chauffantes.

Le profil en température du recuit thermique utilisé pour l'activation des dopants est présenté sur la Figure III-3. Les plaquettes entrent dans le four à une première température intermédiaire T_1 comprise entre 550°C et 800°C . Après quelques minutes de stabilisation, la température augmente avec une vitesse de 10°C/min pour atteindre la température du plateau notée T_{recuit} . Les deux principaux paramètres qui vont varier dans les études sont cette température T_{recuit} , comprise entre 750°C et 1075°C et la durée du plateau, notée t_{rec} , comprise entre 1 min et 60 min. Pour tous les recuits, la température de chargement (T_1) est prise très inférieure à celle du plateau (T_{recuit}). La variation des autres paramètres (température de déchargement et rampe de descente) n'a montré que de très faibles impacts sur les résultats expérimentaux.

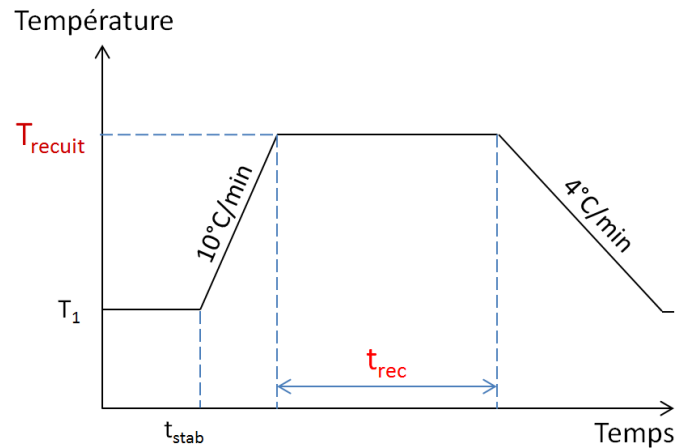


Figure III-3 : Profil de température des recuits thermiques utilisés pour l'activation des dopants.

Sauf précision, tous les recuits ont été réalisés sous atmosphère neutre (N₂). Dans certains cas, une étape d'oxydation thermique est réalisée par l'ajout d'un flux d'oxygène (O₂) en plus de l'azote pendant quelques minutes. Cette étape est ajoutée lors du plateau à haute température.

I.4 Couches de passivation

Une fois la zone dopée réalisée, des empilements de diélectriques adaptés ont été déposés en surface des plaquettes. Les différents diélectriques utilisés sont le nitrure de silicium SiN_x:H, l'oxyde de silicium SiO₂ et l'alumine Al₂O₃.

Le nitrure de silicium est déposé à 450°C par PECVD (pour plasma-enhanced chemical vapor deposition). Généralement, 70 nm sont déposés lorsque cette couche est utilisée seule et environ 50 nm lorsqu'elle est déposée par-dessus une première couche d'oxyde de silicium ou d'alumine pour minimiser la réflectivité effective de la face avant.

Deux types d'oxyde de silicium ont été utilisés : l'oxyde thermique réalisé par voie sèche qui sera noté « dry-SiO₂ » et l'oxyde thermique par voie humide noté « wet-SiO₂ ». Ces deux oxydes sont réalisés dans un four d'oxydation identique à celui utilisé pour le recuit thermique d'activation des dopants. L'oxydation par voie sèche conduit à la croissance d'un SiO₂ en présence d'O₂. Une température de 840°C a été utilisée pour cette oxydation avec l'ajout d'un flux d'O₂ à celui de N₂ pendant 15 min. Pour l'oxydation par voie humide, l'oxydation se fait en présence d'oxygène et de vapeur d'eau conduisant à des cinétiques de croissance de SiO₂ plus rapides que par voie sèche. La vapeur d'eau est produite dans le four à partir d'O₂ et de H₂. Une température de 720°C a été utilisée pour cette oxydation.

Enfin l'alumine a été déposée par ALD (pour Atomic Layer Deposition) suivant 80 cycles de dépôt/pompage, générant une épaisseur de 8 nm.

II. Méthodes de caractérisations

Cette partie a pour objectif de détailler les méthodes de caractérisation utilisées dans cette thèse. Elle est organisée autour de deux sous-parties. La première présente les outils de caractérisation des zones dopées (résistance carrée, profil de dopants...) et la seconde les méthodes utilisées pour caractériser les cellules solaires complètes.

II.1 Outils de caractérisation des régions dopées

II.1.1 Courant de saturation de l'émetteur, tension de circuit ouvert implicite et durée de vie effective

La densité de courant de saturation de l'émetteur, J_{0e} , et la tension implicite de circuit ouvert, $V_{oc_implicite}$, qui permettent d'évaluer la qualité des régions dopées, sont déterminées grâce à une mesure de la durée de vie effective, τ_{eff} , par la technique IC-PCD (pour Inductively Coupled Photoconductive Decay).

Cette technique sans contacts développée par Sinton et Cuevas [158] permet de remonter à la durée de vie effective, τ_{eff} , des plaquettes en silicium par l'émission d'un flash sur la plaquette pour provoquer la génération de porteurs de charge. L'excès des porteurs minoritaires Δn (ou niveau d'injection) entraîne alors une variation de conductivité $\Delta\sigma$ par la Relation (III-2) avec μ_n et μ_p les mobilités respectives des électrons et des trous (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et q la charge élémentaire et W l'épaisseur de la plaquette.

$$\Delta\sigma = \Delta n \times q(\mu_n + \mu_p) \quad (\text{III-2})$$

La variation de $\Delta\sigma(t)$ est mesurée lors de la diminution progressive du flash par un circuit RLC situé sous l'échantillon. Cette mesure permet de remonter ensuite au niveau d'injection moyen $\Delta n(t)$. Pour une cinétique de flash longue, correspondant au mode QSSPC (pour Quasi Steady State Photo Conductivity), il est possible de considérer qu'à chaque instant du flash l'intensité lumineuse est constante et que le niveau d'injection Δn est stabilisé. On peut ainsi remonter à la valeur de τ_{eff} par la Relation (III-3) avec $G(t)$ le taux de génération mesuré en parallèle sur un étalon. Cette mesure est préconisée pour des durées de vie effectives modérées ($< 400 \mu\text{s}$).

$$\tau_{eff}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t)} \quad (\text{III-3})$$

- En présence d'une zone dopée dans la structure (émetteur ou BSF), il est préférable d'utiliser les notions de J_{0e} ou de $V_{oc_implicite}$ que de τ_{eff} . Dans le cas d'une structure symétrique $p^+/n/p^+$ ou $n^+/p/n^+$, le J_{0e} peut être déduit de la mesure de τ_{eff} en calculant la pente α de la courbe $1/\tau_{eff} - 1/\tau_{auger} = f(\Delta n)$ présenté sur la Relation (III-4) et en utilisant la Relation (III-5)⁶ avec n_i la densité intrinsèque de porteurs du silicium.

⁶ Equations (III-4) et (III-5) déduites des relations (I-9), (I-10) et (I-18) du chapitre I pour $\Delta n \gg N_A$.

$$\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_{auger}} = f(\Delta n) = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \Delta n \times \alpha \quad (III-4)$$

$$J_{0e} = \alpha \times \frac{qn_i^2 W}{2} \quad (III-5)$$

Dans cette thèse le J_{0e} a été mesuré pour un niveau d'injection Δn fixe de $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Pour ces forts niveaux d'injection, le J_{0e} est principalement limité par les recombinaisons Auger dans l'émetteur, mais reste également dépendant de la qualité de la passivation en surface.

D'autre part, dans le cas d'une structure symétrique $n^+/n/n^+$, on mesurera de manière similaire la densité de courant de saturation du BSF notée J_{0BSF} .

Enfin la tension de circuit ouvert implicite est obtenue par la Relation (III-6) avec N_A la densité de dopants accepteurs. Mesurée pour un niveau d'injection équivalent à 1 soleil (1 sun), elle dépend aussi bien des recombinaisons se produisant en surface que de celles se produisant dans les zones dopées (émetteur, BSF) et dans la base.

$$V_{oc_implicite} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\Delta n (N_A + \Delta n)}{n_i^2} \right) \quad (III-6)$$

$$V_{oc_implicite} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{2 \times J_{0e}} + 1 \right) \quad (III-7)$$

Une expression théorique de la tension de circuit ouvert implicite est donnée par la Relation (III-7) en fonction du J_{0e} et de la densité de courant de court-circuit J_{sc} . Cette expression n'est valable que si le $V_{oc_implicite}$ est limité par l'émetteur, elle ne prend pas en compte les recombinaisons survenant dans la base.

- En l'absence d'une zone dopée et en présence d'une passivation de surface efficace, la durée de vie effective nous renseigne sur la durée de vie de la base τ_b par la Relation (I-9). Une autre technique, également utilisée dans cette thèse pour évaluer cette durée de vie effective, est la technique de la décroissance de la photoconductivité détectée par micro-onde (μW -PCD). Cette technique est basée sur la réflexion de micro-ondes électromagnétiques par les porteurs de charges libres photogénérés. Elle ne permet pas de connaître l'évolution en fonction de Δn mais permet de réaliser des cartographies avec une précision de $100 \mu m$. Le lecteur intéressé pourra se reporter au document [159].

II.1.2 Résistance carrée

La technique conventionnelle pour mesurer la résistance carrée (R_{sheet}) des régions dopées est la méthode dite quatre-pointes [160]. Elle a été réalisée au cours de cette thèse sur un équipement Napon 8G 120.

Pour éviter de prendre en compte la résistivité de la base, la mesure des régions dopées de type p^+ a été faite sur une base de type n tandis que les régions dopées de type n^+ ont été

mesurées sur une base de type p.

La résistance carrée permet de donner une première indication sur le profil de la jonction. En effet celle-ci s'exprime en fonction du profil de concentration en dopants actifs $N(x)$ ainsi que de la mobilité des porteurs $\mu_n(x)$ et $\mu_p(x)$. Dans le cas où la région dopée contient majoritairement des électrons (jonction n^+/p), la résistance carrée est obtenue par la Relation (III-8) avec x_j la profondeur de jonction.

$$R_{sheet} = \frac{1}{q \int_0^{x_j} \mu_n(x) N(x) dx} \quad (III-8)$$

La mobilité μ_n varie en fonction de la concentration en dopants. Pour rappel, l'évolution de la mobilité des porteurs majoritaires est représentée sur la Figure III-4 en fonction de la concentration en arsenic, phosphore et bore.

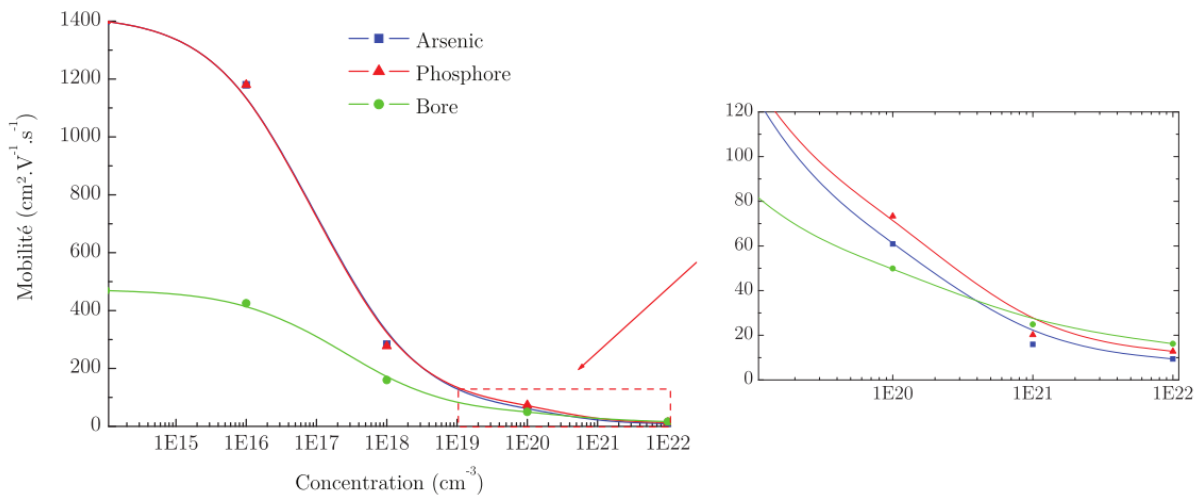


Figure III-4 : Évolution de la mobilité des porteurs à température ambiante pour les trois dopants usuels du silicium [161] (données extraites de [162]).

Pour des concentrations en dopants supérieures à $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ les variations de la mobilité sont réduites. Cependant, celles-ci restent suffisantes pour entraîner une variation importante la résistance carrée comme on le verra dans le chapitre IV.

II.1.3 Profils de dopants

Les profils de redistribution des dopants dans les jonctions formées par implantation ont été évalués par deux techniques : la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) et par analyse en tension-capacité électrochimique (ECV).

La mesure SIMS est une technique destructive qui permet de connaître le profil de concentration d'atomes dans un échantillon. Le principe est basé sur le bombardement de l'échantillon par des ions lourds accélérés à des tensions de quelques kiloélectronvolts. Une partie de la matière qui compose l'échantillon est alors ionisée. Le faisceau d'ions secondaires

qui en résulte est analysé par un spectromètre de masse afin d'extraire la concentration des différentes espèces. Il est important de noter que lors de la mesure du profil d'une jonction, cette analyse comptabilise tous les atomes dopants qu'ils soient actifs (en position substitutionnelle) ou inactifs (en position interstitielle).

La technique de l'ECV permet d'obtenir le profil de concentration en dopants actifs [160]. Elle utilise un contact Schottky entre un électrolyte et un échantillon semi-conducteur. La mesure du profil de dopants actifs est réalisée par une alternance entre la gravure de l'échantillon par la solution électrolytique et des mesures de capacité-tension permettant de remonter à la concentration en dopants. La gravure est contrôlée par la mesure du courant entre l'échantillon et une contre-électrode.

Cette mesure a l'avantage de pouvoir être réalisée sur des substrats texturés à condition de connaître la surface développée de l'échantillon. Cette surface n'étant pas connue avec assez de précision, celle-ci a été ajustée à la fin de la mesure pour que la résistance carrée calculée à partir du profil corresponde à celle mesurée par la méthode quatre-pointes.

La dose de dopants D contenue dans la jonction peut être calculée par l'intégration de ces profils SIMS et ECV. L'intégrale d'un profil SIMS permet de remonter à la dose totale présente dans l'échantillon, D_{tot} , tandis que l'intégrale d'un profil ECV correspond uniquement à la dose des dopants actifs notée D_{active} . Avec x_j la profondeur de la jonction et $N(x)$ le profil de concentration en dopants, la Relation (III-9) détaille ces deux intégrales.

$$D_{tot} = \int_0^{x_j} N_{SIMS}(x)dx \quad \text{et} \quad D_{active} = \int_0^{x_j} N_{ECV}(x)dx \quad (III-9)$$

$$\gamma = \frac{D_{active}}{D_{tot}} \times 100 \quad (III-10)$$

À partir de ces deux mesures, il est ainsi possible de remonter au taux d'activation des dopants dans la jonction (γ) par la Relation (III-10).

II.1.4 Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique APT (pour Atome Probe Tomography) est une technique qui permet de reconstruire une cartographie en trois dimensions des atomes d'un échantillon [163]. Le principe de fonctionnement repose sur l'évaporation par effet de champ des atomes d'un échantillon. Celui-ci est schématisé sur la Figure III-5.

Pour la mesure, l'échantillon est taillé en forme de pointe, généralement par sonde ionique focalisée FIB (pour Focused Ion Beam), jusqu'à obtenir une pointe de quelques micromètres de hauteur avec un rayon de courbure au sommet inférieur à 50 nm. Ce faible rayon de courbure permet d'obtenir un champ électrique très intense à la surface de l'échantillon (supérieur à 10 V/nm) lors de la mise sous tension de la pointe (entre 5 et 20 kV). L'intensité de ce champ est ajustée afin de se placer juste sous la limite d'évaporation des atomes. L'évaporation des atomes qui se fait couche par couche est alors contrôlée par l'application de

pulses de tensions ou de pulses laser. Entre chaque impulsion, les atomes sont collectés par un détecteur utilisant la technique MCP (pour microchannel plate). La position d'arrivée sur le détecteur donne l'information sur la position d'origine de l'atome tandis que le temps de vol de l'atome jusqu'au détecteur renseigne sur son espèce chimique.

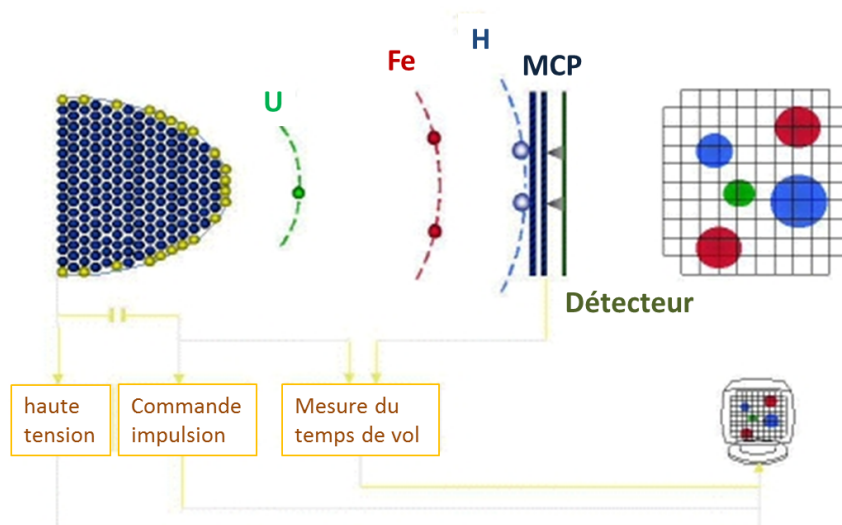


Figure III-5 : Schéma d'une mesure par sonde atomique tomographique.

L'empilement des images en deux dimensions obtenues sur le détecteur permet de reconstruire la cartographie en trois dimensions de l'échantillon. Un exemple est présenté sur la Figure III-6 avec la visualisation de grains dans un matériau.

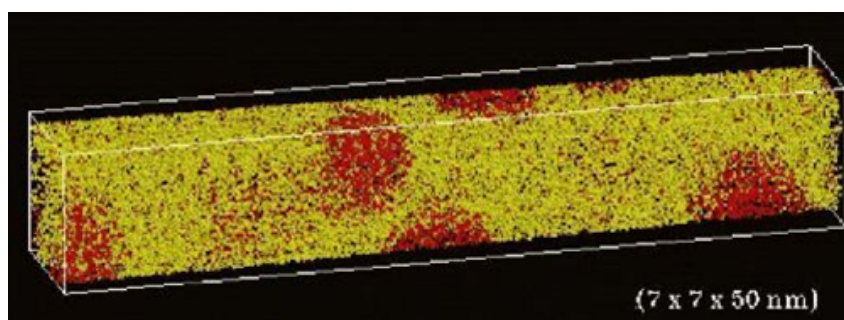


Figure III-6 : Exemple de cartographie 3D obtenue après mesure par sonde atomique tomographique (visualisation de grains) [163].

Cette technique permet également de repérer la présence d'amas ou de « clusters » dans un échantillon [115]. Une fois la cartographie reconstruite, cette identification peut se faire par la méthode de la distribution de la distance entre les premiers plus proches voisins.

Cette méthode consiste à tracer la distribution de la distance entre chaque atome et son premier plus proche voisin (le lecteur intéressé pourra se reporter à la publication de Philippe et al. [164]). Deux exemples de cette technique d'analyse sont représentés sur la Figure III-7. Un résultat montrant une distribution symétrique comme sur le cas (a) signifie que les atomes sont positionnés de manière homogène dans l'échantillon analysé. Par contre, dans le cas de l'obtention d'une courbe asymétrique comme dans le cas (b), on peut distinguer la présence de deux phases dans l'échantillon. La phase β où les atomes sont les plus proches peut

correspondre à des amas ou « clusters » de l'élément analysé.

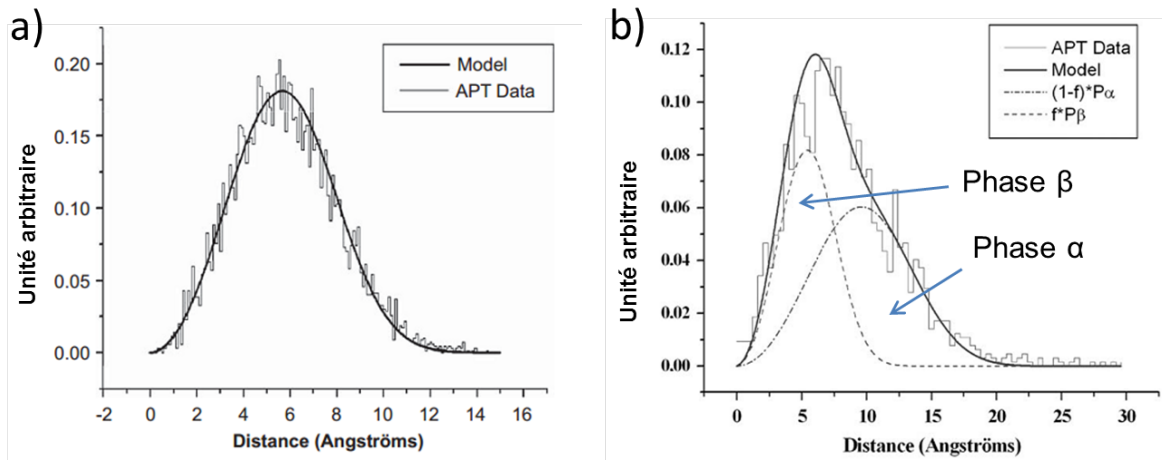


Figure III-7 : Distribution de la distance entre les premiers plus proches voisins dans le cas d'un matériau uniforme (a) et en cas de présence de deux phases (b) [164].

On peut alors déterminer la fraction f correspondant à la fraction du nombre d'atomes présents dans cette phase β par rapport au nombre d'atomes présents dans le volume analysé.

II.2 Outils de caractérisation des cellules solaires

II.2.1 Courbes I(V) sous illumination et sous obscurité

Les mesures des courbes I(V) sous illumination et sous obscurité ont été réalisées sur un simulateur solaire Aescusoft de classe AAA, avec un spectre de type AM1.5G. Lors de la mesure, l'échantillon repose sur une surface conductrice et réfléchive maintenue à 25°C.

Les paramètres J_{sc} , V_{oc} , FF et η présentés dans le chapitre I ont été directement extraits de la caractéristique sous illumination.

La courbe I(V) sous obscurité peut être décrite par le modèle à deux diodes correspondant à la Relation (I-2). La résolution numérique de cette équation a été utilisée pour extraire la résistance parallèle R_{shunt} de la courbe sous obscurité.

$$J_{obs} = J_{01} \left(\exp \left(\frac{qV - JR_s}{n_1 kT} \right) - 1 \right) + J_{02} \left(\exp \left(\frac{qV - JR_s}{n_2 kT} \right) - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_{shunt}} \quad (III-11)$$

Les autres paramètres du modèle à deux diodes que sont le J_{01} , le J_{02} et la résistance série R_s ont été calculés par d'autres méthodes comme détaillées dans les deux paragraphes suivants.

II.2.2 Courbe pseudo-I(V)

La courbe pseudo-I(V) est mesurée sur un appareil Suns- V_{oc} . Elle correspond à la mesure de la courbe I(V) sans prendre en compte les effets de résistances séries. Le principe repose sur une mesure de différences de potentiel aux bornes de la cellule au cours d'un flash

lumineux. La mesure par une cellule de référence de l'intensité lumineuse émise par le flash permet de tracer la courbe $I(V)$.

Cette courbe, obtenue sans circulation du courant, ne prend pas en compte les pertes résistives. Elle permet d'extraire un pseudo Facteur de Forme, PFF, correspondant au facteur de forme, FF, libéré des résistances séries.

En raison de l'absence de ces résistances séries, la résolution numérique du modèle à deux diodes est simplifiée sur cette courbe par rapport à la courbe $I(V)$ sous obscurité. Les paramètres J_{01} et J_{02} présentés dans cette thèse ont ainsi été extraits de cette courbe pseudo- $I(V)$.

II.2.3 Résistance série

La méthode choisie pour le calcul de la résistance série R_s utilise la différence entre la courbe $I(V)$ sous illumination et la courbe pseudo- $I(V)$ [165].

$$R_s = \frac{\Delta V}{J_{mpp}} \quad (\text{III-12})$$

Elle est calculée par le rapport de ΔV sur J_{mpp} (cf. Relation (III-12)), avec J_{mpp} la densité de courant de court-circuit au point de puissance maximale mesurée sur la courbe $I-V$ sous illumination et ΔV la différence de tension entre la courbe pseudo- $I(V)$ et la courbe $I(V)$ sous illumination mesurée au point de puissance maximale de la courbe sous illumination.

II.2.4 Résistivité spécifique de contact

La méthode développée par Berger [166] a été utilisée pour mesurer la résistivité spécifique de contact, ρ_c , entre les lignes de métallisation et l'émetteur (ou BSF) de la cellule. Cette mesure est réalisée sur une bande de largeur w , généralement égale à 1 cm, découpée dans la cellule et comprenant au moins quatre lignes de métallisation (cf. Figure III-8). Le principe repose sur la mesure de trois couples de tension/courant (U_i/I_i) effectuée dans les trois configurations illustrées sur la Figure III-8.

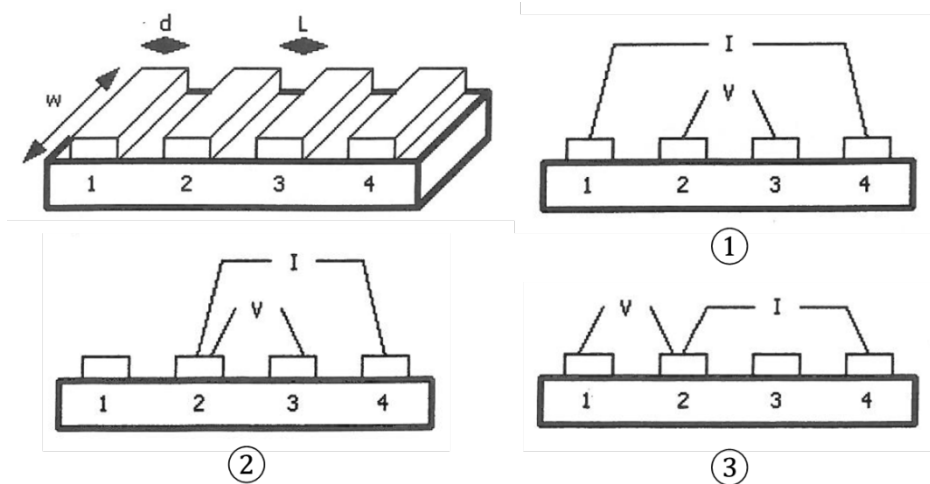


Figure III-8 : Configuration des trois mesures à réaliser pour déterminer la résistivité de contact.

Les résistances R_1 à R_3 déduites de ces trois mesures vont permettre de calculer la résistivité spécifique de contact. Leurs expressions sont détaillées dans les Relations (III-13) (III-14) et (III-15) avec d la largeur des lignes, L l'espacement entre les lignes, Z l'impédance caractéristique du système, α le coefficient d'atténuation, R_c la résistance de contact métal/Si (en Ω) et R_t la résistance de transfert correspondant à R_3 (en Ω) [166].

$$R_1 = \frac{U_1}{I_1} = \frac{R_{sheet} \times L}{w} + 2Z \tanh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \quad (III-13)$$

$$R_2 = \frac{U_2}{I_2} = R_c + \frac{R_{sheet} \times L}{w} + Z \tanh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \quad (III-14)$$

$$R_3 = \frac{U_3}{I_3} = R_t \quad (III-15)$$

La résolution de ces équations conduit à la détermination de R_c et R_t qui permettent ensuite de remonter à la valeur de la résistance spécifique de contact ρ_c (en $\Omega.m^2$) par la Relation (III-16) avec w la largeur de l'échantillon mesurée et d la largeur des lignes.

$$\rho_c = \frac{\sqrt{R_c^2 - R_t^2} \times w \times d}{\cosh^{-1}\left(\frac{R_c}{R_t}\right)} \quad (III-16)$$

II.2.5 Réponse spectrale

La réponse spectrale, RS, permet d'évaluer le rendement quantique d'une cellule en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Le principe repose sur la mesure du courant photogénéré par la cellule lors d'un éclairage monochromatique (cellule en situation de court-circuit). La longueur d'onde de cet éclairage varie de 350 nm à 1150 nm au cours de la mesure. La réponse spectrale correspond alors au rapport de la densité de courant mesurée sur la densité de la puissance incidente.

Le rendement quantique externe de la cellule EQE (pour External Quantum Efficiency) est ensuite directement déduit de cette mesure par la Relation (III-17). Il correspond au pourcentage d'électrons qui participent au courant photogénéré par rapport au nombre de photons incidents.

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} RS(\lambda) \quad (III-17)$$

Avec la mesure de réflectivité, R , il est possible de connaître le rendement quantique interne, IQE, correspondant au pourcentage d'électrons participants au courant photogénéré par rapport au nombre de photons qui ont été réellement absorbés dans la cellule :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (III-18)$$

Les photons de faibles longueurs d'onde (UV) étant absorbés en face avant de la cellule, l'étude la mesure de l'IQE aux faibles longueurs d'onde donne une indication de la qualité de la face avant (passivation de surface et émetteur). Les photons de fortes longueurs d'onde (IR) étant plutôt absorbés en face arrière, la valeur de l'IQE aux fortes longueurs d'onde renseigne sur la passivation de cette face arrière.

II.2.6 Cartographies LBIC

La méthode LBIC (Light Beam Induced Current), tout comme la réponse spectrale, est basée sur la mesure du courant de court-circuit d'une cellule. L'avantage de cette mesure réside dans la localisation de l'excitation lumineuse permettant de réaliser des cartographies du courant photogénéré.

Ces cartographies ont été réalisées sur un équipement Semilab mesurant simultanément le courant photogénéré et la réflectivité. Cet équipement utilise une excitation laser avec quatre longueurs d'onde possibles (406, 852, 946 et 976 nm).

Les mesures des cartographies d'IQE obtenues pour les trois plus grandes longueurs d'onde permettent ensuite de remonter à la longueur effective de diffusion des porteurs dans la cellule, L_{diff} , par la Relation (III-19) avec α le coefficient d'absorption du silicium [167].

$$\frac{1}{IQE(\lambda)} \approx 1 + \frac{1}{\alpha(\lambda)L_{diff}} \quad (III-19)$$

On considère de manière générale que les courtes longueurs d'onde (Ultra-Violet) sont absorbées majoritairement dans les premiers micromètres de la cellule. Ainsi la cartographie du courant mesurée à 406 nm donne une indication sur la qualité de l'émetteur de la cellule.

CHAPITRE IV : DOPAGES PAR IMPLANTATION IONIQUE POUR LA REALISATION D'EMETTEURS ET DE BSF

L'objectif de cette partie est d'étudier la formation des dopages p^+ et n^+ par implantation ionique dans le but de réaliser des jonctions de qualité suffisante pour la réalisation des émetteurs et BSF des cellules solaires.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ceci implique la formation de jonctions avec une faible densité de courant de saturation (J_{0e} ou J_{0BSF}) afin d'atteindre un potentiel en tension élevé. Selon la Relation (III-7), pour une densité de courant J_{sc} de 40 mA/cm^2 un J_{0e} inférieur à 250 fA/cm^2 est nécessaire pour obtenir une tension de circuit ouvert implicite supérieure à 650 mV . Nous avons gardé ces valeurs de J_{0e} et de $V_{oc_implicite}$ comme conditions nécessaires pour pouvoir intégrer par la suite ces jonctions dans les cellules solaires. En plus de ces conditions sur la qualité de la jonction, des résistances carrées inférieures à $100 \Omega/\square$ ont été visées pour ces zones dopées afin de limiter les pertes résistives des cellules. En effet, au-delà de $100 \Omega/\square$ l'obtention de faibles résistances de contact par sérigraphie devient difficile quel que soit le profil de dopants [168].

À titre de comparaison pour les études qui suivent, les profils de concentration de références des émetteurs dopés au bore et au phosphore obtenus par diffusion POCl_3 et BCl_3 sont présentés sur la Figure IV-1.

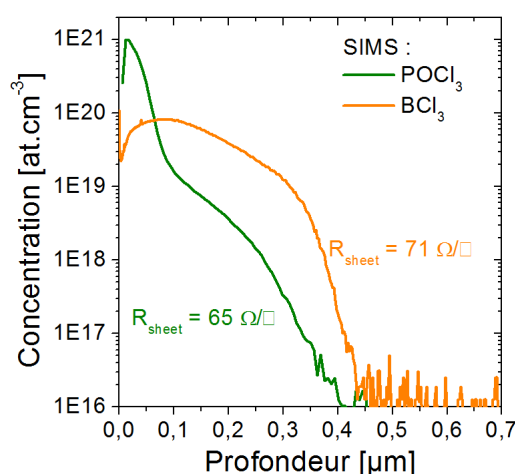


Figure IV-1 : Mesures SIMS réalisées après diffusion POCl_3 et BCl_3 .

Tout en gardant ces objectifs pour l'intégration en cellule, ce chapitre a également visé à comprendre les principaux enjeux et limitations de la réalisation des émetteurs et BSF par implantation ionique. Pour cela, les études ont porté sur l'impact de la température du recuit d'activation des dopants, sur l'impact de la dose d'implantation ainsi que sur l'influence du choix des couches de passivation.

I. Dopage n^+ par implantation classique d'ions P^+

Le dopage par implantation classique (BLII) d'ions phosphore a été étudié avec un double objectif : la réalisation d'un émetteur dopé au phosphore sur une base de type p et la réalisation d'un champ arrière répulsif (BSF) sur une base de type n. Les résultats sont articulés autour de trois études distinctes. La première, qui vise à comprendre l'influence de la température de recuit, sera menée en parallèle sur des substrats de type p et de type n. La seconde aura pour but d'analyser l'impact des couches de passivation tandis que la dernière sera focalisée sur la variation de la dose d'implantation. Pour ces deux dernières études, la qualité des zones dopées n^+ sera mesurée uniquement sur une base de type n.

I.1 Influence de la température de recuit

I.1.1 Protocole expérimental

Afin d'étudier l'impact de la température de recuit sur la qualité électrique des zones dopées n^+ , des structures symétriques ont été préparées selon le protocole présenté dans le chapitre III § I.1. Le procédé de fabrication est rappelé sur la Figure IV-2 avec les conditions spécifiques à cette étude.

Ces structures ont été réalisées sur des substrats de type p et de type n. Une dose d'implantation (D_i) de 4.10^{15} at/cm² a été choisie pour l'implantation des ions P^+ . Les dopants ont ensuite été activés par un recuit thermique d'une heure à des températures comprises entre 750°C et 1050°C, conduisant à la formation d'émetteurs de résistance carrée entre 33 Ω/\square et 120 Ω/\square . Enfin, la passivation de surface a été assurée par le dépôt de couches de SiN_x par PECVD.

La mesure QSSPC a été réalisée après le recuit IR. On différenciera tout au long de l'étude le J_{0e} mesuré sur les structures de type $n^+/p/n^+$ du J_{0BSF} mesurée sur les structures $n^+/n/n^+$. Les mesures de la résistance carrée et des profils ECV ont été réalisées sur les structures $n^+/p/n^+$ après le recuit thermique

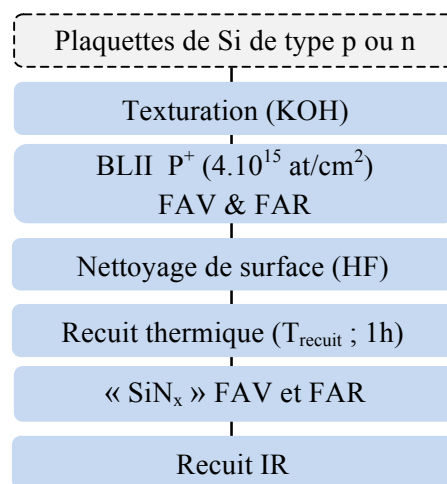


Figure IV-2 : Procédé de fabrication des structures symétriques pour étudier l'influence de la température de recuit.

I.1.2 Activation des atomes de phosphore

La Figure IV-3 présente les profils ECV qui nous renseignent sur la concentration en phosphore actif, obtenus après les différents recuits thermiques. La Figure IV-4 nous montre l'évolution de la résistance carrée en fonction de la température de recuit ainsi que l'évolution de la dose active calculée par l'intégration des quatre profils ECV selon la Relation (III-9).

On remarque que la diffusion du phosphore en profondeur s'accroît avec l'augmentation de la température de recuit et que la concentration maximale des profils ECV diminue. On retrouve, pour les trois plus basses températures, des profils caractéristiques des jonctions implantées au phosphore, avec la présence d'une queue de profil (cf. chapitre II § I.2.3). Le profil de jonction obtenu à 840°C correspond à une résistance carrée de 63 Ω/\square . Il est similaire à celui de la diffusion POCl_3 présenté sur la Figure IV-1, qui se fait également pour une température proche de 840°C⁷, avec toutefois une concentration maximale plus basse de $6,7 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$.

La Figure IV-4 fait apparaître une diminution continue de la résistance carrée de la zone dopée n^+ avec l'augmentation de la température. L'évolution de la dose active de phosphore est par contre discontinue avec une forte augmentation entre 780°C et 840°C suivie d'une légère diminution jusqu'à 950°C.

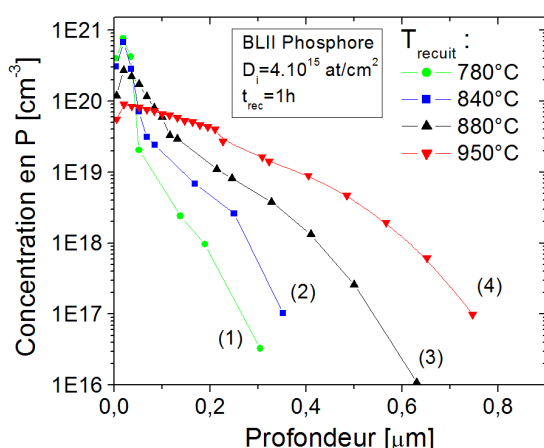


Figure IV-3 : Profils ECV des émetteurs dopés au phosphore en fonction de la température du recuit thermique.

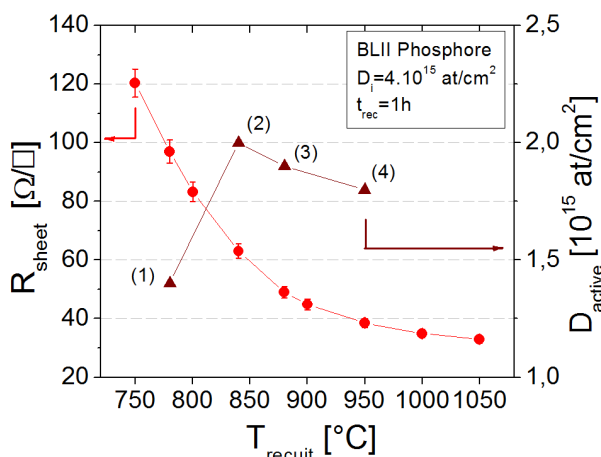


Figure IV-4 : Évolution de la résistance carrée et de la dose active en fonction de la température du recuit thermique.

La diminution de la résistance carrée peut être expliquée jusqu'à 840°C par l'augmentation de la dose active. En effet selon la Relation (III-8) la résistance carrée est inversement proportionnelle à la dose en dopants pour une mobilité de porteurs constante.

Au-delà de 840°C la diminution du R_{sheet} résulte uniquement de la modification du profil de concentration en phosphore. En effet, la baisse de la concentration maximale en dopants actifs entraîne une augmentation de la mobilité des porteurs (cf. Figure III-4). On relève sur la Figure III-4 que la mobilité s'accroît de $35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une concentration en phosphore de $7 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$ (équivalente au cas (2) à 840°C) à $75 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une concentration de $1 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$ (équivalente au cas (4) à 950°C). Afin d'évaluer l'impact de cette variation sur la résistance carrée, l'application numérique de la Relation (III-8) a été réalisée dans le cas de profils en dopants de formes rectangulaires. La profondeur de jonction a été ajustée pour que la dose de phosphore corresponde à celles des profils (2) et (4).

⁷ Température maximale atteinte lors de la diffusion comprise entre 800°C et 880°C.

On remarque sur les résultats présentés dans le Tableau IV-1 une diminution de la résistance carrée calculée entre la simulation des cas (2) et (4), la variation par rapport aux valeurs mesurées sur la Figure IV-4 étant expliquée par l'utilisation de profils rectangulaires pour le calcul. Ces résultats mettent en évidence que pour une faible variation de la dose, la résistance carrée diminue de manière significative dans le cas d'une redistribution des atomes de phosphore en profondeur.

Tableau IV-1 : Impact de la variation de la mobilité sur le calcul de la résistance carrée dans le cas de profils de forme rectangulaire de doses et de concentrations équivalentes aux profils (2) et (4) de la Figure IV-3. Comparaison à la résistance carrée mesurée sur la Figure IV-4.

Profil simulé	Concentration [at.cm ⁻³]	Profondeur de jonction [nm]	Dose [at.cm ⁻²]	Mobilité μ_n [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	R _{sheet_calculé} [Ω/□]	R _{sheet_mesuré} [Ω/□]
(2)	7.10^{20}	29	2.10^{15}	35	89,3	63,1
(4)	1.10^{20}	180	$1,8.10^{15}$	75	46,4	38,5

Pour la suite de ce chapitre on gardera en tête que la diminution de la résistance carrée peut être provoquée par deux phénomènes différents qui peuvent se cumuler : l'augmentation de la dose active (valable ici pour les températures inférieures à 840°C) et la redistribution des dopants actifs en profondeur.

Afin de mieux comprendre l'origine de la discontinuité de la courbe de la dose active, une étude plus approfondie de l'évolution des défauts d'implantation ainsi que du taux d'activation du phosphore en fonction de la température de recuit a été menée.

I.1.3 Évolution des défauts d'implantation

Les défauts d'implantation ont tout d'abord été observés par TEM avant et après un recuit thermique d'une heure à 840°C. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-5.

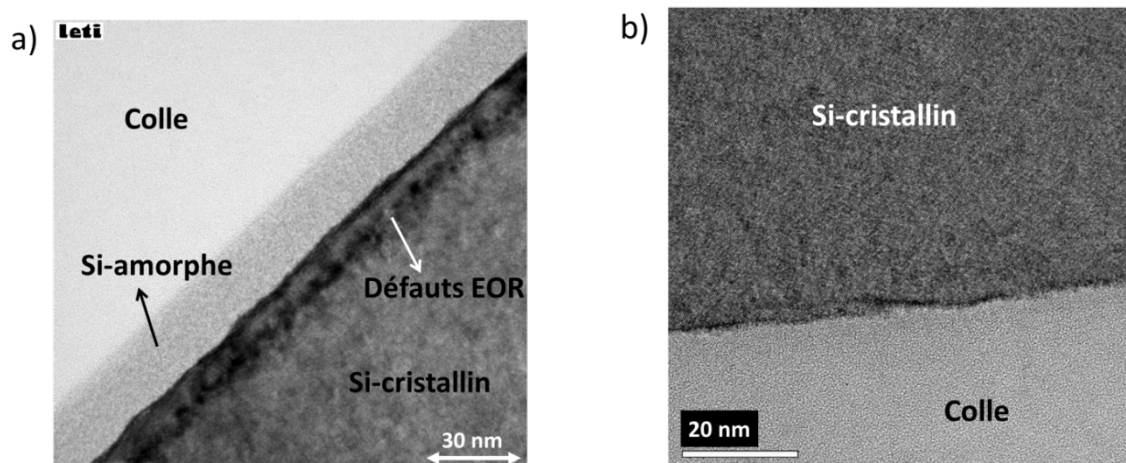


Figure IV-5 : Observations TEM de l'aspect de la zone implantée par BLII au phosphore ($D_i=4.10^{15}$ at.cm⁻²) (a) après implantation et (b) après un recuit thermique ($T_{\text{recuit}}=840^\circ\text{C}$ et $t_{\text{rec}}=1\text{h}$).

On observe la présence d'une zone amorphe en surface des pyramides de la plaquette en silicium après une implantation classique d'ions phosphore à 4.10^{15} at/cm². La formation de

cette zone amorphe est en accord avec la littérature. En effet, cette dose d'implantation est équivalente à une dose de $2,35 \cdot 10^{15}$ at/cm² sur un substrat poli, dose qui se situe bien au-dessus de la limite d'amorphisation calculée par Morehead [80]. À l'arrière de cette zone amorphe d'environ 29 nm, on retrouve une région fortement endommagée, à l'origine des futurs défauts de fin de parcours (EOR). Après la réalisation du recuit thermique d'une heure à 840°C, l'ensemble de la couche amorphe est recristallisé et la zone de défaut EOR n'est plus visible (cf. Figure IV-5b). La recherche de défauts étendus par observation TEM sur l'échantillon après recuit thermique n'a pas donné de résultats. La densité de ces défauts, s'il en reste, est trop faible pour être observée par TEM.

En parallèle de ces observations, des simulations par la méthode Monte-Carlo dynamique (KMC) ont été réalisées sur le logiciel Santaurus Process [169] en collaboration avec le Laboratoire Simulation et Modélisation du CEA-LETI. Les étapes d'implantation et de recuit thermique ont été simulées par cette approche atomistique. L'implantation des ions phosphore a été simulée sur un substrat en silicium poli avec une énergie de 10 keV et une dose de $4 \cdot 10^{15}$ at/cm², ce qui correspond à une dose de $6,8 \cdot 10^{15}$ at/cm² sur un substrat texturé. Un profil de température identique à celui décrit sur la Figure III-3 a été utilisé pour la simulation du recuit avec une durée d'une heure et quatre températures de plateau différentes (780°C, 840°C, 880°C et 950°C).

Une représentation du volume après trois recuits thermiques est montrée sur la Figure IV-6. On peut y observer les différentes positions des atomes de phosphore en substitution ainsi que celles des amas de phosphore et des boucles de dislocation.

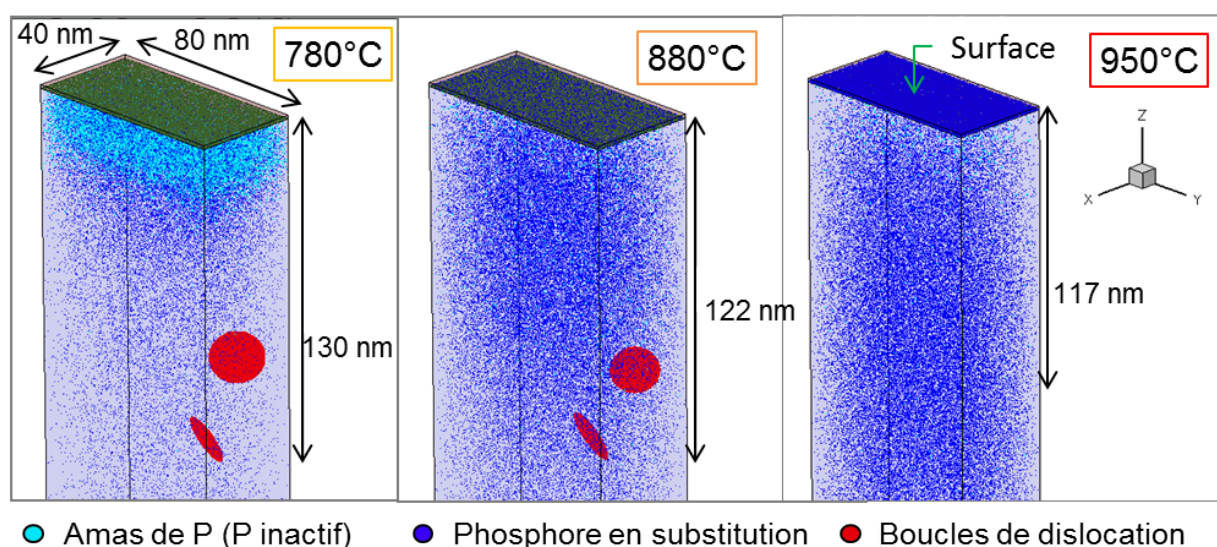


Figure IV-6 : Résultats des simulations KMC d'une implantation d'ions P^+ à $D_i=4 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² suivie d'un recuit thermique d'une heure à différentes températures. Simulation d'un volume de $(40 \times 80 \times 1500)$ nm³ l'axe z étant perpendiculaire à la surface.

Les résultats montrent que pour ces conditions d'implantation les boucles de dislocations formées au tout début du recuit restent stables jusqu'à la fin du recuit, excepté dans le cas du recuit à 950°C où l'on observe une complète dissolution des boucles. Ceci est en contradiction

avec les observations TEM précédentes où les boucles de dislocation n'ont pas été observées pour un recuit à 840°C. La différence peut être expliquée par la dose plus importante utilisée pour ces simulations, équivalente à $6,8 \cdot 10^{15}$ at/cm² sur un substrat texturé. En effet, cette dose plus importante peut être à l'origine d'une sursaturation en interstitiel accrue après implantation provoquant la formation de boucles de dislocation plus grosses est donc plus stables dans les simulations [170].

Les résultats des simulations KMC donnent également une indication sur l'activation du phosphore au cours du recuit thermique. Les amas de phosphore représentés en bleu clair sont constitués d'atomes de phosphore inactifs. La diminution de leur nombre, observée sur la Figure IV-7, caractérise un taux d'activation de plus en plus élevé avec l'augmentation de la température⁸. L'allure de la courbe met également en évidence une chute rapide du nombre d'amas de phosphore (ou une forte amélioration du taux d'activation) entre 780°C et 840°C.

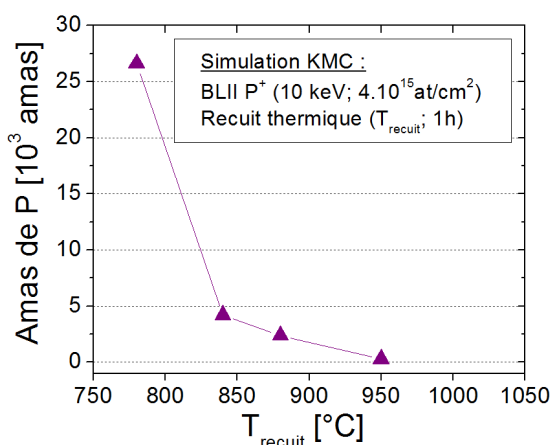


Figure IV-7 : Évolution du nombre d'amas de phosphore calculé par la simulation KMC en fonction de la température du recuit thermique.

Ces résultats nous permettent de conclure sur la variation discontinue de la dose active observée sur la Figure IV-4. En effet, la forte réduction des amas de phosphore entre 780°C et 840°C explique l'augmentation de la dose active observée entre ces deux températures. Au-delà de 840°C, le taux d'activation continue de s'améliorer car la quantité de phosphore dans les amas diminue, ce qui est contradictoire avec la diminution de la dose active (cf. Figure IV-4). Une explication possible est apportée dans l'étude menée par Ruffel et al. [117] où une augmentation de la quantité de phosphore piégée en surface (à l'interface SiO₂_{natif}/Si) est observée lors d'une augmentation de la température de recuit⁹. La réduction de la dose active entre 840°C et 950°C pourrait ainsi provenir d'une diminution de la dose totale de phosphore dans le silicium provoquée par une ségrégation plus importante du phosphore en surface.

⁸ De même que pour les boucles de dislocation, il est possible que cette courbe soit légèrement décalée par rapport aux résultats expérimentaux en raison de l'utilisation d'une plus forte dose d'implantation.

⁹ Observé dans le cas d'une dose d'implantation de $1 \cdot 10^{15}$ at/cm² pour une augmentation de la température de recuit de 700°C à 900°C.

I.1.4 Qualité électrique des jonctions n^+/p et n^+/n

La question qui se pose maintenant est celle de la qualité électrique de ces régions dopées au phosphore par implantation ionique. Cette qualité électrique est évaluée dans ce chapitre par la mesure de la densité de courant de saturation (J_{0e} , J_{0BSF}) et du $V_{oc_implicite}$. La Figure IV-8 présente les résultats de la mesure QSSPC en fonction de la température de recuit, réalisée sur les échantillons symétriques après le dépôt des couches de SiN_x et le recuit IR.

On remarque une discontinuité de l'évolution de la densité de courant de saturation J_{0e} à $800^\circ C$, avec une forte réduction de ce paramètre pour une température augmentant de $750^\circ C$ à $800^\circ C$ suivie d'une stabilisation pour les températures supérieures. Cette stabilisation est également observée sur la mesure du J_{0BSF} réalisée les substrats de type n^{10} .

La forte réduction du J_{0e} observée entre $750^\circ C$ et $800^\circ C$ traduit une nette amélioration de la qualité électrique de la zone dopée n^+ . Cette amélioration semble directement reliée à la réduction des amas de phosphore discutée sur la Figure IV-7 et donc à l'amélioration du taux d'activation. Le niveau de qualité électrique de la zone dopée n^+ obtenu pour toutes les températures de recuit supérieures à $800^\circ C$ est suffisant pour la réalisation des émetteurs et des BSF (J_{0e} et J_{0BSF} proches des 250 fA/cm^2). Ainsi, même si le taux d'activation du phosphore et le niveau de guérison des défauts d'implantation continuent de s'améliorer pour les températures supérieures à $800^\circ C$, leur impact sur la qualité électrique des jonctions est négligeable.

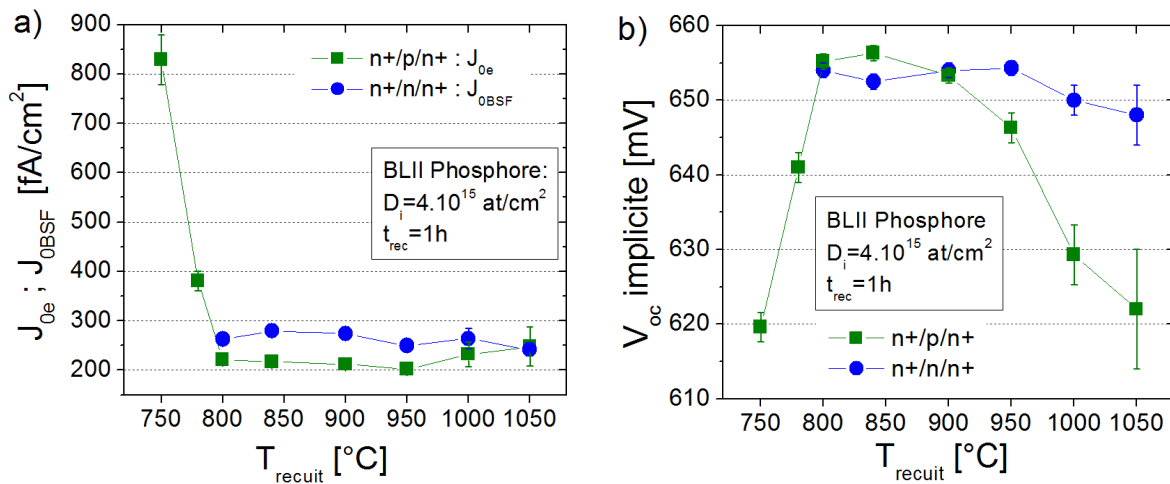


Figure IV-8 : Évolution (a) de la densité de courant de saturation et (b) de la tension en circuit ouvert implicite en fonction de la température de recuit mesurée sur des structures $n^+/p/n^+$ et $n^+/n/n^+$ pour une passivation de type « SiN_x ».

Si on s'intéresse maintenant à l'évolution de la tension de circuit ouvert implicite, on remarque une amélioration similaire à celle du J_{0e} pour des températures de recuit augmentant de $750^\circ C$ à $800^\circ C$ (cf. Figure IV-8b). Cette amélioration est cohérente avec la correspondance entre les deux paramètres décrite par la Relation (III-7). Au-delà de $800^\circ C$ on observe un

¹⁰ Les températures inférieures à $800^\circ C$ n'ont pas été testées dans ce cas-là.

début de stabilisation à 655 mV dans le cas des substrats de type p suivi d'une chute importante de cette tension pour atteindre 622 mV à 1050°C. Dans le cas des substrats de type n, une stabilisation de la tension de circuit ouvert implicite est observée entre 800°C et 950°C, également suivie d'une dégradation pour des températures supérieures. Ces deux dégradations, constatées pour les températures de recuit élevées, ne sont pas expliquées par la variation du J_{0e} et du J_{0BSF} qui sont constants sur cette gamme de température.

Avant d'aller plus loin, on peut déjà noter que l'utilisation de températures comprises entre 800°C et 900°C conduit à la réalisation d'émetteurs et de BSF avec des tensions de circuit ouvert implicites suffisantes pour leur intégration en cellule (soit supérieures à 650 mV). Cependant, comme nous le verrons dans le chapitre V, les contraintes de réalisation du BSF des cellules PERT de type n vont nécessiter l'utilisation de recuits à des températures supérieures à 950°C. La réduction de la dégradation du $V_{oc_implicite}$ à haute température étant importante pour l'intégration en cellule, les paragraphes qui suivent visent à comprendre son origine.

Dans la littérature, une étude récemment publiée par Boo et al. [171] constate une dégradation similaire. Dans leurs travaux, cette dégradation est expliquée par une diminution de la durée de vie de la base. Afin de vérifier cette hypothèse, la durée de vie de la base, τ_b , des échantillons symétriques $n^+/p/n^+$ et $n^+/n/n^+$ de la Figure IV-8 a été évaluée. Pour cela, les procédés (a) et (b) détaillés sur la Figure IV-9 ont été réalisés. Après la gravure des zones dopées n^+ et le dépôt des couches de SiN_x , la mesure QSSPC a été réalisée pour extraire la durée de vie effective, τ_{eff} , des plaquettes (cf. Figure IV-10). En l'absence de zones dopées et en présence d'une passivation de surface efficace, cette durée de vie effective est reliée à la durée de vie de la base par la Relation (I-9).

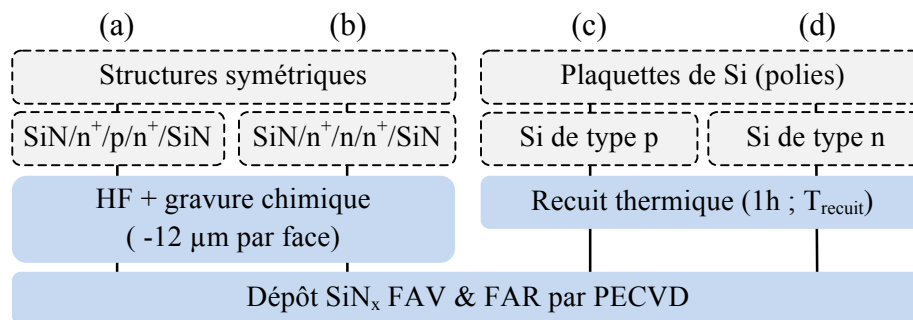


Figure IV-9 : Procédés utilisés pour la mesure de la durée de vie de la base des structures symétriques (a) et (b) avec une référence de plaquettes de type n et de type p ayant subi les mêmes recuits thermiques sans l'étape d'implantation (c) et (d).

Que les structures symétriques aient été réalisées sur des substrats de type p ou de type n, on observe sur la Figure IV-10 une réduction de la durée de vie de la base pour des températures de recuit thermique supérieures à 900°C dans le cas du type p et au-delà de 950°C pour le type n. Les dégradations du $V_{oc_implicite}$ observées sur la Figure IV-8 semblent donc être provoquées par une baisse de la durée de vie de la base. Ces résultats sont cohérents

avec l'étude menée par Boo et al. où une dégradation similaire de la durée de vie est observée [171].

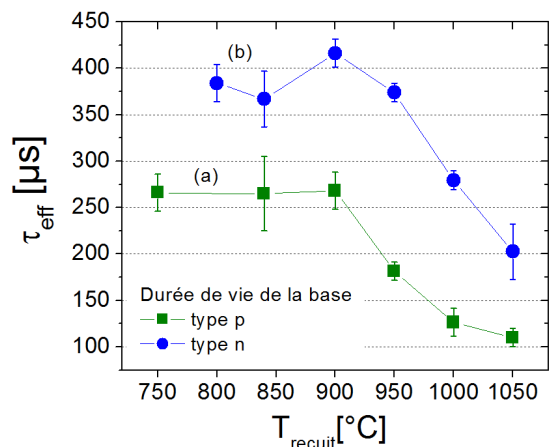


Figure IV-10 : Durée de vie effective correspondant aux échantillons de la Figure IV-8 après la réalisation des procédés (a) et (b).

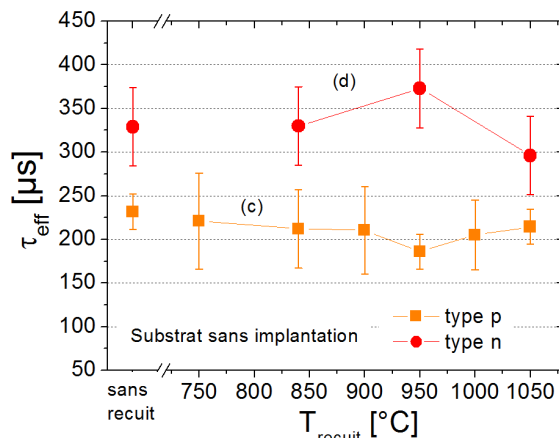


Figure IV-11 : Durée de vie effective des plaquettes de silicium de type p et n après la réalisation des procédés (c) et (d).

Le procédé de fabrication des structures symétriques comprend six étapes au cours desquelles cette chute de la durée de vie de la base a pu apparaître (cf. Figure IV-2). Étant donné que cette chute dépend de la température du recuit thermique d'activation, cette étape est au moins en partie responsable de cette dégradation. Dans le but de mieux comprendre l'origine de la réduction de τ_b , nous avons étudié l'impact du recuit thermique seul sur la durée de vie des substrats en silicium de type p et de type n.

Les procédés (c) et (d) de la Figure IV-9 ont été réalisés avec cet objectif. Les résultats de la mesure QSSPC réalisée après le dépôt des couches de SiN_x sont présentés sur la Figure IV-11. La mesure de la durée de vie effective met en évidence que l'étape de recuit thermique seule ne modifie pas la durée de vie de la base. En effet, la durée de vie des substrats en silicium de type p et type n ne varie pas, même après un recuit thermique d'une heure à 1050°C.

L'évolution de la durée de vie de la base observée sur la Figure IV-10 dépend donc d'une combinaison de plusieurs étapes du procédé de fabrication pouvant inclure en plus du recuit thermique, l'étape d'implantation ionique d'ions phosphore, le dépôt d'une couche de SiN_x par PECVD et le recuit IR réalisé dans un four à passage après le dépôt des couches de passivation. Ce dernier recuit monte à des températures d'environ 800°C avec des rampes de montée et de descente en température bien plus rapides que celles du recuit thermique. L'impact que peut avoir ce recuit IR et le type de passivation sur l'évolution du $V_{oc_implicite}$ est étudié dans la partie suivante.

I.2 Influence des couches de passivation

Cette étude a pour but d'évaluer l'impact des couches de passivation sur la qualité électrique de la jonction formée par implantation classique d'ions P^+ . Elle vise également à

approfondir la compréhension de la dégradation de la tension de circuit ouvert implicite observée jusqu'ici pour les hautes températures de recuit dans le cas d'une passivation de type « SiN_x ».

I.2.1 Protocole expérimental

Pour cette seconde étude, un procédé identique à celui de la première partie (cf. Figure IV-2) a été utilisé en incluant les modifications détaillées ci-dessous.

Pour simplifier, l'étude a été menée uniquement sur des substrats de type n, conduisant à des structures symétriques de type $n^+/n/n^+$. Suite à la texturation KOH, les implantations d'ions P^+ ont été réalisées avec la même dose que dans la première étude ($D_i=4.10^{15}$ at/cm²). Les dopants ont été activés par un recuit thermique d'une heure à trois températures différentes (850°C, 950°C et 1050°C). Cette fois-ci, quatre empilements de couches diélectriques différents ont été réalisés pour passiver la surface. Ces différents empilements et leurs procédés de fabrication sont détaillés dans le Tableau IV-2. Le premier correspond à une simple couche de SiN_x , les deux suivants à des empilements de types $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ avec une oxydation réalisée par voie sèche ou humide, et le dernier à une couche de SiN_x qui subit ensuite l'étape d'oxydation humide. Ce dernier type de passivation a été étudié car il permettra de répondre aux contraintes de passivation du BSF des cellules PERT de type n, comme nous le verrons dans le chapitre V.

Après le dépôt ou la croissance des couches de passivation, la mesure QSSPC a été réalisée avant et après le recuit IR afin d'extraire les $J_{0\text{BSF}}$ et $V_{\text{oc_implicite}}$. Des mesures MEB des empilements de diélectriques ont également été réalisées sur ces échantillons.

Tableau IV-2 : Détail des empilements de couches diélectriques.

Notation	Type de passivation	Procédé
(SiN)	SiN_x	Dépôt de 70 nm de SiN_x par PECVD à 450°C
(dry)	dry- SiO_2 + SiN_x	Oxydation thermique : 15 min à 840°C sous (O_2 + N_2) + Dépôt de 50 nm de SiN_x par PECVD à 450°C
(wet)	wet- SiO_2 + SiN_x	Oxydation thermique : 45 min à 720°C sous (H_2/O_2) + Dépôt de 50 nm de SiN_x par PECVD à 450°C
(SiNwet)	SiN_x + wet- SiO_2	Dépôt de 70 nm de SiN_x par PECVD à 450°C + Oxydation thermique : 45 min à 720°C sous (H_2/O_2)

En parallèle, les mêmes procédés ont été réalisés sur des substrats polis de type p afin de pouvoir réaliser des mesures de profils de dopants par SIMS et des mesures d'épaisseurs d'oxyde par ellipsomètre. Pour cela la dose d'implantation a été divisée par le facteur 1,7. La résistance carrée de la zone dopée n^+ a également été mesurée sur ces plaquettes polies de type p.

Pour simplifier la compréhension de cette étude, on utilisera une notation de type (passivation_ T_{recuit}) pour identifier chaque cas de jonction étudiée. Ainsi la jonction (dry_850) correspond au BSF dopé n^+ activé par un recuit d'une heure à 850°C et passivé par

l'empilement de type « dry-SiO₂ + SiN_x ».

I.2.2 Comparaison des différentes structures

Avant de regarder l'évolution de la qualité électrique du BSF dopé n⁺, nous prenons le temps ici d'observer l'influence que peut avoir la formation des différentes couches de passivation sur la résistance carrée de la zone dopée n⁺ ainsi que sur le profil de concentration en phosphore.

Le Tableau IV-3 présente pour chaque cas étudié la variation de la résistance carrée ainsi que celle de l'épaisseur de la couche de SiO₂ située entre le silicium et la couche de SiN_x dans le cas des empilements (dry) et (wet). Ces épaisseurs ont été mesurées par ellipsométrie. D'autre part, les Figure IV-12 et Figure IV-13 nous montrent les profils SIMS de certaines de ces jonctions.

Tableau IV-3 : Évolution de la résistance carrée de la zone dopée n⁺ et de l'épaisseur de la couche de SiO₂ en fonction de la température de recuit et du type de passivation.

	R _{sheet} [Ω/□]				Épaisseur de SiO _x [nm]		
	850°C	950°C	1050°C		850°C	950°C	1050°C
(SiN)	65 ± 2	43 ± 1	36 ± 1	(SiN)	-	-	-
(dry)	61 ± 2	43 ± 1	37 ± 1	(dry)	13.25	8.79	5.57
(wet)	112 ± 4	47 ± 2	37 ± 1	(wet)	66.27	37.6	18.5
(SiNwet)	67 ± 2	43 ± 1	37 ± 1	(SiNwet)	-	-	-

Quel que soit l'empilement de diélectriques utilisé comme passivation, on retrouve une diminution de la résistance carrée pour une augmentation de la température en accord avec la première étude du § I.1. On remarque que la variation des empilements de couches diélectriques a peu d'impact sur la résistance carrée, excepté dans le cas d'une passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x » réalisée après un recuit thermique à 850°C qui montre une forte augmentation de la résistance carrée (112 Ω/□).

Dans le cas des empilements (dry) et (wet), on observe une réduction de l'épaisseur de la couche de SiO₂ lorsque celle-ci est réalisée après une étape de recuit thermique à plus forte température. Cette diminution de l'épaisseur est expliquée dans la littérature par une baisse de la vitesse de croissance de l'oxyde lorsque la concentration en dopants présents en surface est plus faible [172]. Dans notre cas, c'est l'augmentation de la température du recuit qui entraîne une diminution de la concentration de phosphore en surface (cf. Figure IV-12)¹¹. On peut également noter que des épaisseurs de SiO₂ plus importantes sont obtenues dans le cas de l'oxydation par voie humide.

Cependant le seul cas où la croissance de l'oxyde a un impact important sur le profil final

¹¹ Le pic de concentration en phosphore observé en surface des SIMS doit être supprimé pour estimer la concentration de surface car il correspond à la ségrégation du phosphore dans l'oxyde (cf. § I.2.5 du chapitre II).

de la jonction et le cas de l'utilisation de l'empilement de type « wet-SiO₂ + SiN_x », après un recuit thermique à 850°C, noté (wet_850). Ce cas qui correspond à la plus forte croissance de SiO₂ (66 nm) est comparé au cas (dry_850) ainsi qu'au profil avant oxydation sur la Figure IV-13. On peut remarquer que la consommation du silicium due à la croissance de 66 nm de SiO₂ par voie humide réduit fortement la concentration et la profondeur de la jonction. Cette variation de profil est à l'origine de la forte augmentation de la résistance carrée observée sur le Tableau IV-3. On gardera en tête ces différents profils SIMS pour l'étude de la qualité électrique des jonctions n⁺/n qui suit.

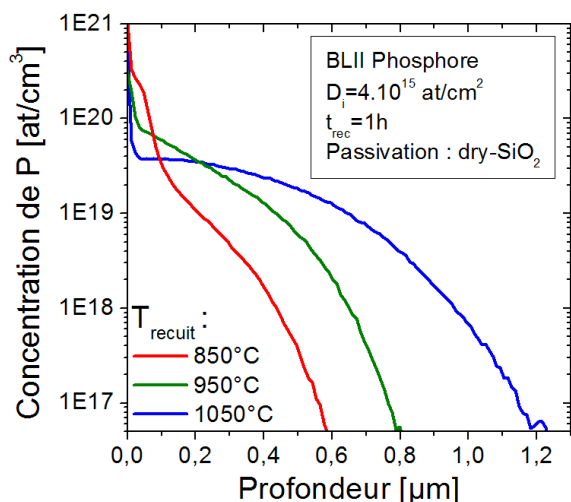


Figure IV-12 : Évolution du profil SIMS dans le silicium en fonction de la température de recuit après une oxydation « dry-SiO₂ » (les profils commencent au niveau de l'interface SiO₂/Si).

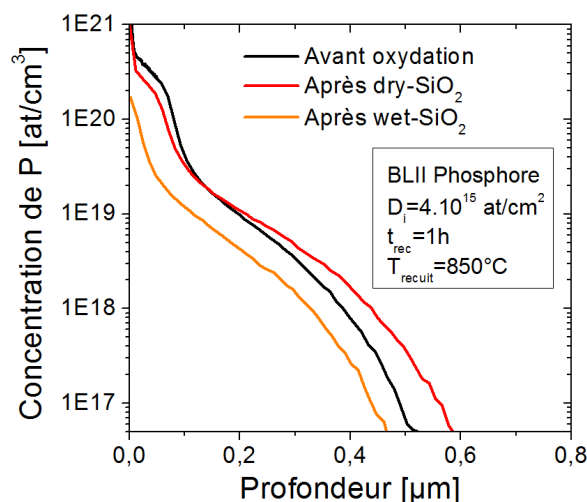


Figure IV-13 : Influence du type de passivation sur le profil SIMS de concentration en P pour un recuit d'activation à 850°C (les profils commencent au niveau de l'interface SiO₂/Si).

I.2.3 Qualité électrique des jonctions n⁺/n

La variation de la densité du courant de saturation des structures n⁺/n/n⁺ réalisées dans cette étude est représentée sur la Figure IV-14. On observe tout d'abord une réduction du J_{0BSF} après l'étape de recuit IR quel que soit le cas étudié (évolution illustrée par la différence entre les carrés noirs et les barres de couleurs). Cette amélioration est expliquée par la diffusion de l'hydrogène contenu dans la couche de SiN_x lors du recuit IR qui contribue à l'amélioration de la passivation de la surface [47][173].

Dans le cas d'une activation du phosphore à 950°C ou 1050°C, les variations de J_{0BSF} entre les différents empilements de couches de passivations sont faibles. Même si ces profils de BSF semblent peu sensibles à l'état de surface, on observe quand même une légère amélioration pour la passivation de type (wet), qui conduit à la croissance de couches de SiO₂ plus épaisses que la passivation de type (dry).

D'autre part, on constate qu'excepté le cas (wet_850), des valeurs de J_{0e} plus faibles sont obtenues pour les recuits à 950°C et 1050°C que pour le recuit à 850°C. Deux hypothèses différentes peuvent expliquer ce phénomène : d'une part l'augmentation du taux d'activation

du phosphore à plus haute température discutée dans le § I.1.2 et d'autre part la diminution de la concentration de surface (cf. Figure IV-12). En effet, il est connu que la vitesse de recombinaison surfacique et donc la densité de courant de saturation s'améliorent pour une baisse de cette concentration de surface [174] [175].

Le cas (wet_850) est également cohérent avec cette dernière hypothèse, la forte réduction de la concentration en phosphore illustrée sur la Figure IV-13 pouvant être à l'origine du très faible J_{0BSF} . Malgré la très bonne valeur de la qualité électrique de cette jonction, son intégration en cellule reste limitée du fait de sa résistance carrée supérieure à $100 \Omega/\square$ qui risque de générer des problèmes de résistance série lors de la prise de contact par sérigraphie.

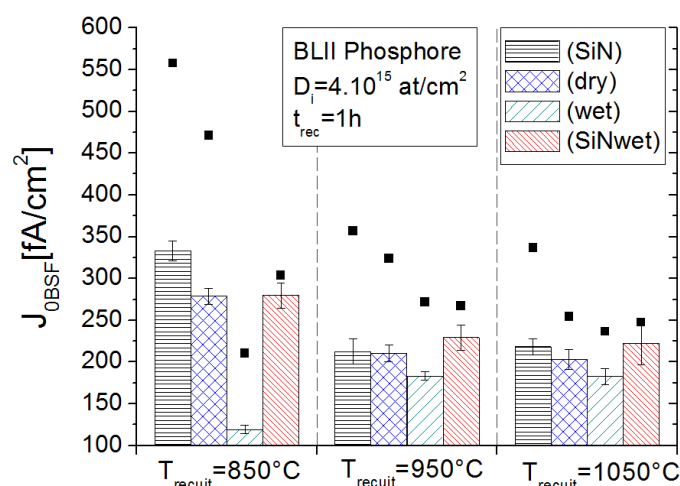


Figure IV-14 : Évolution de la densité de courant de saturation en fonction de la température de recuit et du type de couches de passivation mesurées sur des structures $n^+/n/n$. Les carrés noirs représentent la valeur avant l'étape de recuit IR.

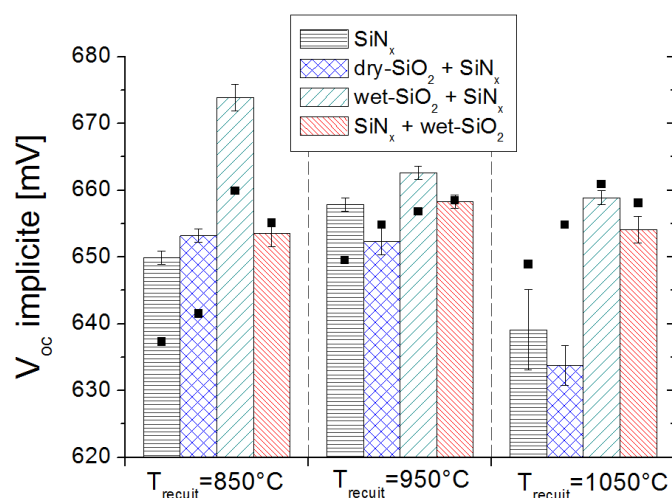


Figure IV-15 : Évolution de la tension en circuit ouvert implicite en fonction de la température de recuit et du type de couches de passivation mesurées sur des structures $n^+/n/n$. Les carrés noirs représentent la valeur avant l'étape de recuit IR.

Les valeurs de la tension de circuit ouvert implicite, présentées sur la Figure IV-15, apportent de nombreuses informations sur les problèmes de dégradation relevés dans l'étude

précédente (cf. § I.1.4).

On constate qu'excepté les cas (SiN_1050) et (dry_1050) les valeurs de $V_{oc_implicite}$ sont toutes supérieures à 650 mV (valeur visée pour une intégration en cellule) ce qui est cohérent avec les faibles valeurs de courants de saturation obtenues sur la Figure IV-14. En effet ces deux paramètres sont reliés par la Relation (III-7) dans le cas où les recombinaisons dans la base sont négligeables. D'autre part, pour les empilements de passivation de types (SiN_x et (dry), on retrouve à 1050°C une dégradation de la tension de circuit ouvert par rapport à la valeur obtenue pour un recuit à 950°C. Pour les deux autres types de passivation ((wet) et (SiNwet)), la tension de circuit ouvert implicite reste supérieure à 650 mV, même dans le cas du recuit thermique à 1050°C. Les résultats révèlent également que cette dégradation n'apparaît qu'après le recuit IR. Avant le recuit IR, les valeurs sont supérieures à 650 mV quel que soit le type de passivation (carrés noirs sur la Figure IV-15). Ainsi c'est une combinaison d'un recuit d'activation à plus de 950°C avec une étape de recuit IR qui est à l'origine de la chute de tension.

On peut également relever que les bonnes valeurs $V_{oc_implicite}$ obtenues à 950°C sont en bon accord avec les résultats de l'étude précédente (cf. Figure IV-8). En effet, la dégradation du $V_{oc_implicite}$ avec l'augmentation de la température ne débutait qu'au-delà de 950°C dans le cas des substrats de type n.

Dans l'étude précédente, cette dégradation avait été attribuée à une baisse de la durée de vie de la base. Nous avons donc vérifié l'évolution de τ_b avec la variation du type de passivation. Pour cela, des cartographies par la technique de la décroissance de la photoconductivité suivie par micro-onde, μW -PCD (pour micro-wave photoconductance decay), ont été menées pour les quatre cas activés à 1050°C : (SiN_1050) (SiNwet_1050) (dry_1050) et (wet_1050)¹².

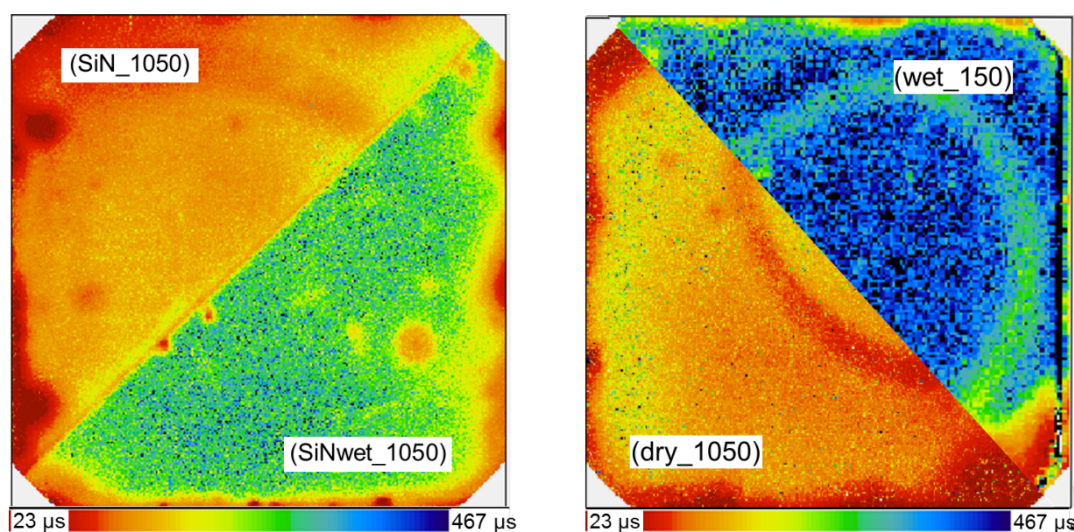


Figure IV-16 : Cartographie de la durée de vie de la base sur des 1/2 plaques des échantillons (SiN_1050) (SiNwet_1050) (dry_1050) et (wet_1050) réalisées par μW -PCD.

¹² Les variations de τ_{eff} obtenues entre ces 4 cartographies ont été confirmées par une mesure QSSPC réalisée après gravure des zones dopées et passivation SiN_x comme présenté sur le protocole (b) de la Figure IV-9.

Les résultats présentés sur la Figure IV-16, font apparaître une durée de vie de la base plus faible dans la base des échantillons (SiN_1050) et (dry_1050) que dans les cas (wet_1050) et (SiNwet_1050), avec une dégradation homogène sur toute la plaquette. Ceci confirme que la chute du $V_{oc_implicite}$ observée pour les cas (SiN_1050) et (dry_1050) est provoquée par une diminution de la durée de vie de la base et non par une modification de la passivation de la surface. Les empilements de couches « wet-SiO₂ + SiN_x » et « SiN_x + wet-SiO₂ », semblent limiter voir empêcher cette dégradation de τ_b .

I.2.4 Bilan sur la dégradation de la durée de vie de la base

L'ensemble des caractérisations et résultats présentés précédemment nous permettent de discuter de différentes hypothèses pouvant être à l'origine de cette variation de la durée de vie de la base¹³.

Tout d'abord ce phénomène n'apparaissant que pour les recuits thermiques à plus de 950°C, il est possible que la dégradation soit provoquée par une contamination métallique se produisant dans le four lors de ce recuit à haute température. En outre, il est connu que certaines impuretés métalliques peuvent être plus néfastes pour la durée de vie de la base lorsqu'elles sont dissoutes dans le volume plutôt que sous forme de précipités. L'effet getter interne fonctionne grâce à ce principe en utilisant par exemple la précipitation du fer pour améliorer la durée de vie des porteurs [40]. Dans le cas du fer, le maximum de cinétique de croissance des précipités se situe pour une gamme de température entre 500°C et 600°C [176]. Cette croissance est de plus favorisée par l'utilisation de rampes de descente en température lentes à la fin des recuits thermiques [177]. Or on retrouve ces deux conditions à la fin du recuit thermique d'activation des dopants qui finit par une rampe de descente en température de 4°C/min jusqu'à 550°C. Il est donc possible que les impuretés métalliques soient en partie sous forme de micro-précipités à la fin du recuit thermique, ce qui expliquerait qu'on n'observe aucune dégradation suite à cette étape seule. Par contre, il a été observé que les recuits de type « recuit IR » qui montent à des températures supérieures à 800°C et finissent par une rampe de descente rapide sont susceptibles de dissoudre les précipités métalliques et donc dégrader la durée de vie du volume [39]. Cette hypothèse est en accord avec une apparition de la dégradation qui ne se produit qu'après le recuit IR.

La seconde hypothèse concerne les précipités d'oxygène. Il est connu que la gamme de température située entre 950°C et 1050°C favorise leur croissance [178]. Cette hypothèse semble cependant moins probable du fait de l'observation d'une dégradation homogène dans le volume de la plaquette et non sous forme de cercles concentriques caractéristiques de ce type de précipité [30].

Ces hypothèses n'apportent par contre pas d'explication sur l'absence ou la limitation de la

¹³ La dégradation de la durée de vie de la base avec l'augmentation de la température du recuit thermique, observée pour certains types de passivation, a été confirmée à plusieurs reprises tout au long de la thèse.

dégradation de la durée de vie de la base pour les passivation de type (wet) et (SiNwet) qui ont en commun une étape d'oxydation par voie humide entre le recuit thermique et le recuit IR. Une étude plus avancée est nécessaire pour comprendre l'impact de cette étape d'oxydation humide. On peut rappeler qu'elle conduit à la croissance d'une épaisseur plus importante de SiO_2 que dans le cas de la passivation (dry) et qu'elle correspond à un recuit de 45 min à 720°C .

Pour conclure, cette étude a permis de mettre en évidence qu'il est possible d'empêcher la dégradation du $V_{oc_implicite}$ à forte température sur les substrats de type n par l'utilisation des empilements (wet) et (SiNwet). Pour rappel, c'est sur ce type de substrat que l'utilisation de recuits à haute température sera nécessaire pour la fabrication des cellules.

On peut également retenir que l'empilement (wet) à l'origine des meilleures J_{0BSF} et des plus hautes tensions de circuit ouvert implicites a été gardé pour la fabrication des cellules dans le cas où l'activation du phosphore se fait à plus de 950°C . D'autre part pour éviter l'augmentation de la résistance carrée observée sur le cas (wet_850), les empilements (dry) et (SiNwet) ont été privilégiés lors des activations à plus basse température. En effet, une meilleure densité de courant de saturation est obtenue avec ces deux empilements par rapport à une passivation de type (SiN).

I.3 Influence de la dose d'implantation

Cette dernière étude menée sur le dopage par implantation classique d'ions P^+ a porté sur l'influence de la dose d'implantation. Jusqu'ici une dose de 4.10^{15} at/ cm^2 a été utilisée. Pour rappel, cette première dose permet d'obtenir une zone dopée n^+ d'une résistance carrée de $63 \Omega/\square$ pour un recuit d'une heure à 840°C avec un profil de phosphore proche de celui de la diffusion POCl_3 .

I.3.1 Protocole expérimental

Pour cette étude le procédé utilisé pour la fabrication des structures symétriques est présenté sur la Figure IV-17. Après l'étape d'implantation d'ions P^+ à différentes doses D_i (de 5.10^{14} à 2.10^{16} at/ cm^2), les dopants ont été activés par un recuit thermique d'une heure à 840°C . La passivation des surfaces a été assurée par le dépôt de couches de SiN_x par PECVD suivi par un recuit IR. Seules les mesures de la résistance carrée ont été réalisées sur les substrats de type p. Les mesures de profils de dopants actifs par ECV ainsi que les mesures QSSPC ont été effectuées sur les substrats de type n.

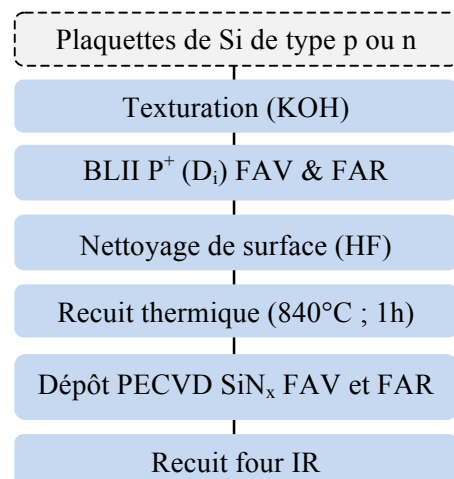


Figure IV-17 : Procédé de fabrication des structures symétriques pour l'étude de la dose d'implantation.

I.3.2 Résultats et discussion

La Figure IV-18 illustre la variation de la résistance carrée de la zone dopée n^+ en fonction de la dose d'implantation et l'évolution de la dose de phosphore actif pour trois doses d'implantation. Ces doses de dopants actifs ont été calculées par l'intégration des profils ECV présentés sur la Figure IV-18.

Pour un recuit d'activation d'une heure à 840°C , on observe une diminution de la résistance carrée des zones dopées n^+ pour une augmentation de la dose d'implantation (cf. Figure IV-18). On peut déjà noter que les deux plus faibles doses testées dans cette étude ($5.10^{14} \text{ at/cm}^2$ et $1.10^{15} \text{ at/cm}^2$) conduisent à des résistances carrées trop élevées pour l'intégration en cellule (respectivement $232 \Omega/\square$ et $165 \Omega/\square$).

Pour ces deux plus faibles doses d'implantation, on constate une forte réduction de la concentration de surface des profils ECV qui devient inférieure à $1.10^{20} \text{ at/cm}^3$. Cette diminution de la concentration est accompagnée d'une disparition du plateau qui est présent à forte concentration pour la plus forte dose ainsi que d'une réduction de la profondeur de jonction. Cette évolution des profils avec la dose d'implantation est en accord avec la littérature [179]. On obtient ainsi une diminution linéaire de la dose active avec la réduction de la dose d'implantation conduisant à une augmentation de la résistance carrée.

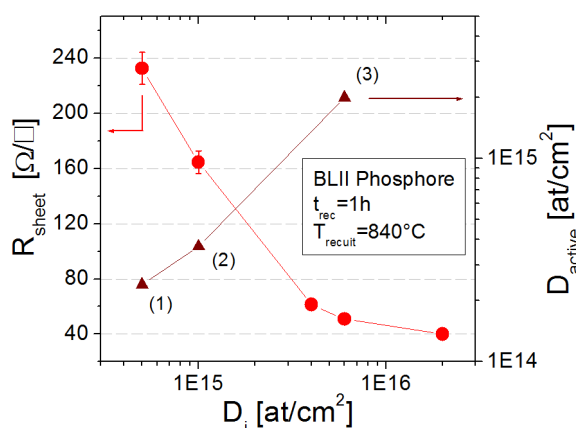


Figure IV-18 : Évolution de la résistance carrée et de D_{active} en fonction de la dose d'implantation.

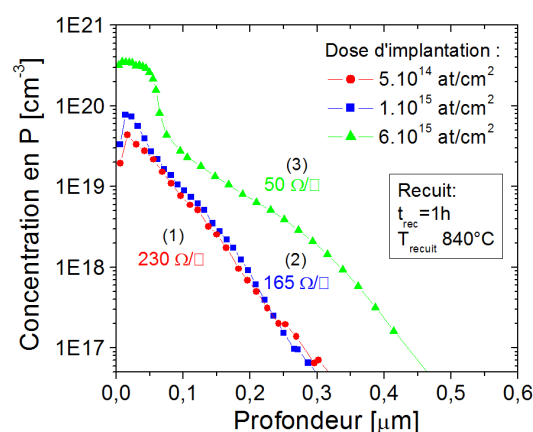


Figure IV-19 : Évolution des profils ECV en fonction de la dose d'implantation d'ions P^+ .

La Figure IV-20 et la Figure IV-21 font apparaître la variation de la qualité électrique ($J_{0\text{BSF}}$ et $V_{\text{oc_implicite}}$) de la jonction n^+/n en fonction de la dose d'implantation en phosphore. Une amélioration simultanée et cohérente de la densité de saturation de courant et de la tension de circuit ouvert implicite est observée lors de la diminution de la dose d'implantation. Une tension de circuit ouvert implicite supérieure à 680 mV est ainsi atteinte pour la plus faible dose.

Ces tendances peuvent être reliées à la variation de la concentration de phosphore en surface observée sur la Figure IV-19. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'augmentation de la concentration de surface entraîne une réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires par une augmentation des recombinaisons Auger (cf. Figure I-5).

Cette réduction de la durée de vie conduit directement à une augmentation des courants de saturation et donc à une réduction de la tension de circuit ouvert implicite. Les tendances obtenues en fonction de la dose d'implantation sont donc en accord avec la théorie.

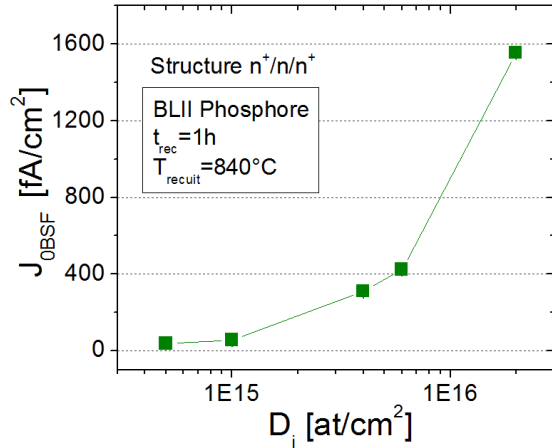


Figure IV-20 : Variation de la densité de courant de saturation en fonction de la dose d'implantation.

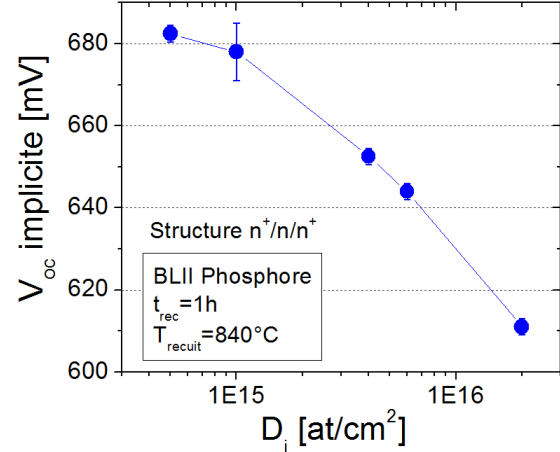


Figure IV-21 : Évolution de la tension de circuit ouvert implicite en fonction de la dose d'implantation.

Pour conclure, la réduction de la dose d'implantation est favorable à l'amélioration de la qualité électrique de la zone dopée n^+ . Mais l'augmentation de la résistance carrée est un frein non négligeable pour l'intégration en cellule. Un compromis sur la dose d'implantation sera donc fait dans le chapitre V entre l'amélioration de la qualité électrique et la réduction des pertes résistives afin de maximiser le rendement des cellules.

I.4 Bilan du dopage par implantation classique d'ions P^+

Dans cette partie nous avons tout d'abord montré qu'il est possible de réaliser un dopage par implantation classique d'ions P^+ de qualité suffisante pour la réalisation des émetteurs et des BSF des cellules solaires ($J_{0e} < 250$ fA/cm² et $V_{oc_implied} > 650$ mV). Pour cela un recuit thermique d'une heure à des températures comprises entre 800°C et 900°C doit être utilisé.

L'étude de l'influence de la couche de passivation a mis en évidence que pour cette gamme de température les meilleurs compromis sont les passivations de type « dry-SiO₂ + SiN_x » et « SiN_x + wet-SiO₂ ». Dans le cas de la réalisation d'un BSF sur des plaquettes de type n, où une température de recuit supérieure à 950°C doit être utilisée, l'utilisation d'une passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x » montre une meilleure efficacité.

Nous avons d'autre part observé que la variation de la température de recuit et de la dose d'implantation permet de réaliser des profils d'émetteurs et de BSF variables aussi bien en concentration qu'en profondeur. On retiendra qu'une réduction de la dose d'implantation est favorable à l'amélioration de la qualité électrique de la zone dopée n^+ . Un compromis devra cependant être fait lors de l'intégration en cellule entre cette amélioration et l'augmentation parallèle de la résistance carrée pouvant augmenter les pertes résistives.

On notera également que la résistance carrée de la zone dopée diminue aussi bien avec

l'augmentation de la température qu'avec l'augmentation de la dose, ce qui correspond à une amélioration du J_{0e} dans le premier cas et à une détérioration de celui-ci dans le second. Ainsi contrairement au dopage par diffusion, la connaissance de la résistance carrée seule ne suffit pas pour connaître la qualité électrique de la jonction dopée par implantation. La connaissance supplémentaire de la température de recuit et de la dose d'implantation (permettant de déduire le taux d'activation et la concentration de phosphore en surface) est nécessaire pour estimer la qualité électrique de la jonction.

Une autre possibilité pour la réalisation de ces zones dopées n^+ est l'utilisation d'un recuit laser pour l'activation du phosphore. Les études menées sur ce sujet ne sont pas reportées ici. Le lecteur intéressé pourra se reporter à l'Annexe n°1.

II. Dopage n^+ par immersion plasma PH_3

Cette seconde partie a pour but d'étudier la réalisation de dopages au phosphore par implantation par immersion plasma (PIII) à partir du précurseur PH_3 . Ce dopage a été développé dans l'objectif de réaliser des émetteurs dopés n^+ sur des cellules standard de types p. Les études ont donc été entièrement réalisées sur ce type de substrat. L'ensemble de cette partie s'est appuyé sur les résultats obtenus par implantation classique avec pour objectif de regarder si les principales conclusions s'appliquent à l'implantation par immersion plasma. Les principaux points qui ont été regardés sont les suivants : le taux d'activation du phosphore à $840^\circ C$, la qualité électrique de la zone dopée en fonction des conditions d'implantation et enfin le comportement de la tension de circuit ouvert implicite avec la température de recuit. Pour toutes ces études, les conditions expérimentales sont restées proches de celles utilisées pour l'intégration en cellule.

II.1 Protocole expérimental

L'étude du dopage au phosphore par immersion plasma a nécessité la fabrication de structures symétriques $n^+/p/n^+$ comme présenté dans le chapitre III § I.1. Les particularités du procédé utilisé pour leur fabrication sont présentées sur la Figure IV-22.

Les conditions d'implantation PIII ont varié au cours des études avec l'utilisation de différentes doses d'implantation (ou doses machine D_m) et de trois conditions de plasma (plasma 1 à 3). Le lien entre ces conditions et détaillé dans le Tableau III-2 du chapitre III. Après l'étape d'implantation, le phosphore a été

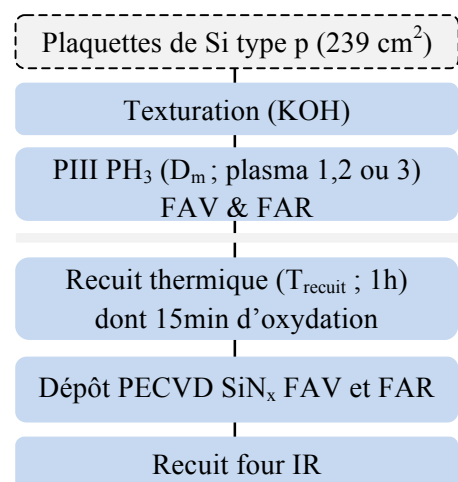


Figure IV-22 : Procédé de fabrication des structures symétriques pour l'étude de l'implantation PIII à partir du PH_3 .

activé par un recuit thermique d'une heure à différentes températures. Contrairement au cas général détaillé dans le chapitre III § I.1, le nettoyage chimique suivant l'implantation n'a pas été réalisé et 15 min d'oxydation sèche ont été ajoutées pendant le palier à haute température du recuit thermique d'activation.

Le nettoyage chimique a été supprimé pour éviter une perte trop importante des dopants implantés qui se produisait lors du nettoyage HF. L'importance de ces pertes étant expliquée par le profil d'implantation particulier du PIII où le maximum de concentration se situe en surface (cf. chapitre II § II.2.2).

L'oxydation a été ajoutée pour se rapprocher du procédé utilisé lors de la fabrication des cellules solaires. En effet lors de la réalisation des cellules, il est avantageux de réaliser la croissance d'un oxyde thermique pendant le recuit d'activation des dopants. Cela permet d'utiliser la double couche de passivation « $\text{SiO}_2\text{-dry} + \text{SiN}_x$ » sans ajouter d'étape à haute température. Cette oxydation sèche conduit ici à la croissance d'une couche de SiO_2 de 15 à 20 nm d'épaisseur suivant les conditions d'implantation et de recuit.

La réalisation l'étape d'oxydation sèche pendant le recuit d'activation a également été testée dans le cas des cellules implantées par BLII. Dans le cas d'une activation du phosphore à 840°C et d'une dose d'implantation de 4.10^{15} at/cm², des $V_{oc_implied}$ et J_{0e} identiques ont été mesurés entre une oxydation sèche réalisée après ou pendant le recuit d'activation. Une légère augmentation de la résistance carrée (de $63 \Omega/\square$ à $67 \Omega/\square$) a été relevée pour une oxydation réalisée pendant le recuit d'activation en raison d'un budget thermique global plus faible. Ainsi en prenant en compte cette légère variation, les résultats obtenus dans cette partie sont comparables à ceux obtenus par BLII pour une passivation de type (dry) (cf. § I.2).

Pour cette étude, la mesure QSSPC et les observations TEM ont été réalisées sur les structures symétriques après le recuit IR, tandis que les mesures de la résistance carrée et des profils ECV ont été réalisées avant le dépôt des couches SiN_x par PECVD. En parallèle, des implantations ont été réalisées sur des substrats polis afin de réaliser les profils SIMS et ECV présentés sur les Figure IV-23 et Figure IV-24.

II.2 Résultats et discussion

II.2.1 Activation du phosphore et défauts d'implantation

Cette première partie s'intéresse au taux d'activation du phosphore implanté par immersion plasma. La méthode que nous avons utilisée pour estimer ce taux d'activation est la comparaison des profils SIMS et ECV après l'activation par recuit thermique.

La Figure IV-23 fait apparaître les profils SIMS de concentration en phosphore et en hydrogène mesurés après implantation. On constate un profil de phosphore peu profond et fortement concentré en surface caractéristique des profils obtenus par implantation par immersion plasma [180], ainsi qu'une implantation importante d'hydrogène. Après un recuit thermique oxydant d'une heure à 840°C , le profil SIMS d'hydrogène n'est plus détectable et celui de phosphore correspond à un émetteur de résistance carrée $95 \Omega/\square$ compatible avec

notre objectif d'une résistance inférieure à $100 \Omega/\square$ (cf. Figure IV-24). On peut remarquer qu'après ce recuit thermique le profil de concentration en phosphore est d'allure similaire à ceux obtenus pour une implantation classique (cf. Figure IV-3). Cependant, comme la dose de phosphore implantée est différente entre ces deux études, il est difficile d'aller plus loin sur la comparaison.

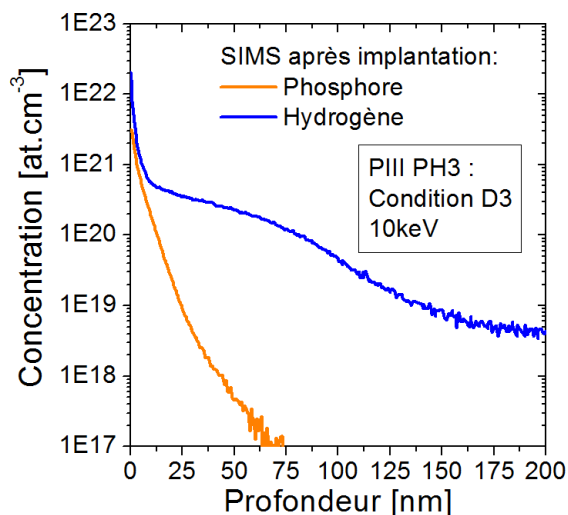


Figure IV-23 : Profils SIMS de la concentration en phosphore et hydrogène réalisés après implantation PIII à partir du PH_3 pour une condition D3 ($D_m=1,9 \cdot 10^{15}$ + plasma 3).

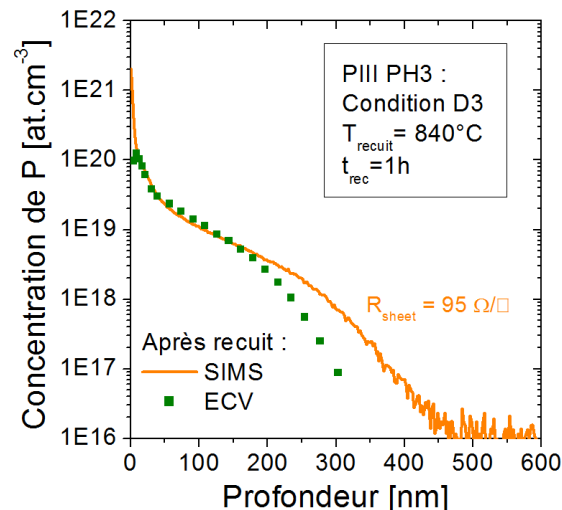


Figure IV-24 : Comparaison des profils SIMS et ECV après un recuit thermique à 840°C pour une condition D3 ($D_m=1,9 \cdot 10^{15}$ + plasma 3) (les profils commencent au niveau de l'interface SiO_2/Si).

Le profil ECV de concentration en phosphore actif, réalisé sur le même échantillon que celui de la mesure SIMS, est également représenté sur la Figure IV-24. La comparaison des profils ECV et SIMS permet de remonter aux taux d'activation γ du phosphore par les Relations (III-9) et (III-10). De grandes précautions doivent être prises sur le résultat de ce calcul qui consiste à réaliser les intégrales des profils SIMS et ECV, d'une part à cause de la plus faible précision de mesure du profil ECV par rapport à la mesure SIMS, mais aussi à cause de l'incertitude de la mesure SIMS sur les premiers nanomètres due à la ségrégation du phosphore en surface (cf. chapitre II § I.2.5). Ainsi deux valeurs ont été calculées pour ce taux d'activation : une défavorable où le calcul des intégrales est commencé à partir de 5 nm de profondeur ce qui correspond au premier point de mesure du profil ECV et une favorable où le calcul des intégrales est démarré après le pic en phosphore de la mesure SIMS soit 9 nm. L'application numérique donne ainsi un taux d'activation γ compris entre 92,6% et 100%. On peut donc conclure que pour ces conditions d'implantation une très bonne activation du phosphore est obtenue pour ce recuit thermique d'une heure à 840°C , en accord avec les résultats obtenus pour une implantation BLII.

La qualité de l'état de la surface après le recuit thermique a ensuite été observée par TEM dans le cas d'un échantillon implanté avec une dose D1 ($D_m=1 \cdot 10^{15}$ + plasma 1) recuit pendant une heure à 860°C . On constate sur la Figure IV-25, que d'une manière identique au cas de l'implantation classique, la zone amorphe surfacique après implantation est

entièrement recristallisée après le recuit thermique. De plus, on observe une interface propre entre l'oxyde et le substrat de silicium.

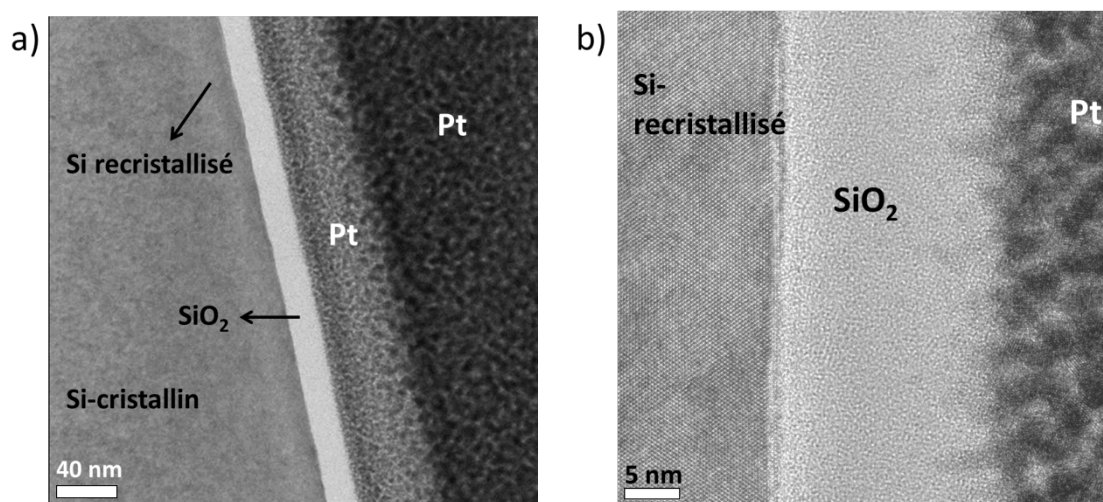


Figure IV-25 : Images TEM (a) et HRTEM (b) réalisées par la société IBS montrant l'interface SiO_2/Si après une implantation PIII à partir du PH_3 aux conditions D1 suivie d'un recuit thermique oxydant d'une heure à 860°C .

Maintenant que nous avons montré un bon taux d'activation du phosphore pour un recuit thermique d'une heure à 840°C dans le cas d'un émetteur de $95 \Omega/\square$, la partie suivante s'intéresse à la qualité électrique de ces émetteurs dopés au phosphore par immersion plasma.

II.2.2 Qualité électrique de la jonction n^+/p

Comme nous l'avons vu dans le cas d'une implantation classique d'ions P^+ , la qualité électrique de la zone dopée n^+ dépend fortement de la dose d'implantation. Trois doses d'implantation (ou dose machine) ont été comparées pour cette étude, 1.10^{15} , 2.10^{15} et $3.10^{15} \text{ at/cm}^2$, toutes réalisées dans les conditions d'implantation « plasma 1 » (cf. Tableau III-2). Pour cette étude, les structures symétriques $n^+/p/n^+$ ont été réalisées suivant le procédé détaillé sur la Figure IV-22. Après implantation, un recuit thermique oxydant d'une heure à 860°C a été utilisé pour l'activation des dopants.

On constate sur la Figure IV-26 une diminution de la résistance carrée de l'émetteur avec l'augmentation de la dose d'implantation. Cette tendance est similaire à celle obtenue dans le § I.3 pour une implantation classique. De même, les profils ECV de la Figure IV-27 révèlent aussi une disparition du plateau à forte concentration au fur et à mesure que la dose diminue. Par contre, on n'observe qu'une faible variation de la profondeur de jonction en fonction de la dose d'implantation. Dans l'étude par implantation classique du § I.3.2, un raccourcissement important de la profondeur de jonction avait été observé pour les deux plus faibles doses d'implantation. Ces doses correspondaient à des jonctions de résistances carrées supérieures à $160 \Omega/\square$. Dans cette étude l'amplitude de la variation de la dose n'est pas suffisante pour atteindre des résistances carrées de cet ordre de grandeur. La résistance carrée ne dépasse pas $55 \Omega/\square$ pour la plus faible dose. Il semble donc que les doses d'implantation testées ne soient

pas assez faibles pour observer une réduction importante de la profondeur de l'émetteur.

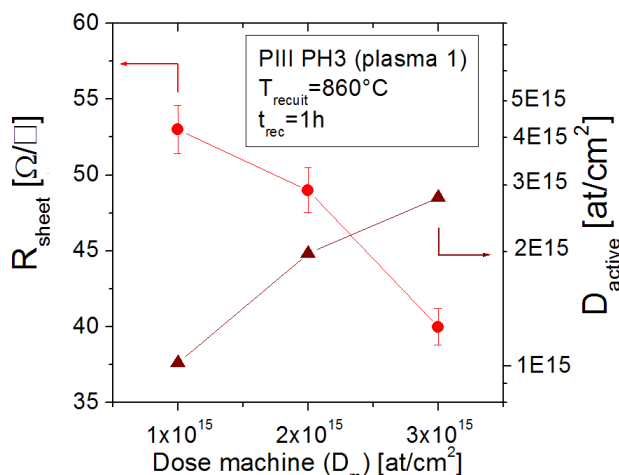


Figure IV-26 : Évolution de la résistance carrée et de la D_{active} en fonction de la dose d'implantation.

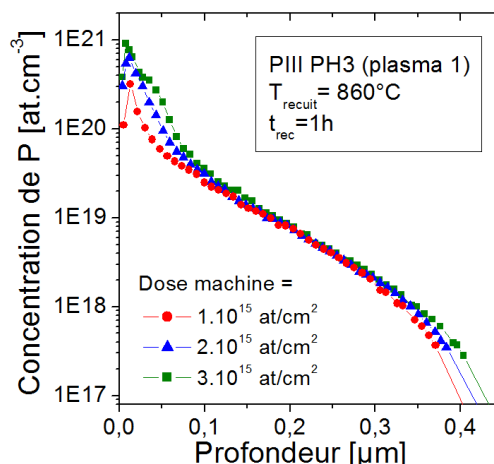


Figure IV-27 : Évolution des profils ECV en fonction de la dose d'implantation.

La dose active de phosphore calculée par l'intégration des profils ECV de la Figure IV-27 est reportée sur la Figure IV-26. On observe, comme pour le cas de l'implantation classique d'ions P^+ , une augmentation linéaire de la dose active avec l'augmentation de la dose d'implantation. Cette variation est à l'origine de la réduction de la résistance carrée mesurée sur ces mêmes émetteurs (cf. Relation III-8).

Pour finir, la Figure IV-28 présente l'impact de la variation de la dose d'implantation sur la qualité de l'émetteur (J_{0e}). On constate une amélioration de la qualité électrique de la zone dopée n^+ avec la réduction de la dose d'implantation. Comme pour le cas de l'implantation classique, cette tendance est cohérente avec la réduction des recombinaisons Auger due à une baisse de la concentration de phosphore en surface. On peut noter que la densité de courant de saturation atteint une très bonne valeur de 150 fA/cm^2 pour la plus faible dose sans que la résistance carrée ne dépasse la limite des 100 Ω/\square fixée pour l'intégration en cellule.

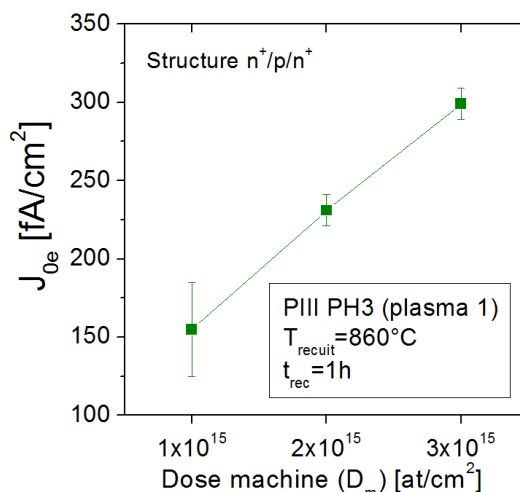


Figure IV-28 : Évolution de la densité de courant de saturation en fonction de la dose d'implantation.

Suite à la confirmation des bonnes qualités de jonction obtenues pour un dopage au phosphore par implantation par immersion plasma, la partie suivante s'intéresse au comportement en fonction de la température du recuit d'activation.

II.2.3 Influence de la température du recuit thermique

Deux conditions d'implantation différentes, D1 et D2 ont été utilisées pour étudier la variation de la tension de circuit ouvert implicite en fonction la température du recuit thermique. Les structures symétriques $n^+/p/n^+$ ont été réalisées suivant le procédé détaillé sur la Figure IV-22. Le phosphore implanté avec la condition D1 ($D_m=1,0.10^{15}$ + plasma 1) a été activé à 840°C, 860°C et 880°C tandis que le phosphore implanté avec la condition D2 ($D_m=1,5.10^{15}$ + plasma 2) a été activé à 860°C et 950°C. Pour tous ces recuits, l'étape d'oxydation thermique a été conservée conduisant à une passivation de surface de type « SiO_2 -dry + SiN_x »

Les variations de résistances carrées obtenues entre ces différents émetteurs sont présentées sur la Figure IV-29. On peut constater que pour une même gamme de recuit les résistances carrées sont plus élevées pour la condition d'implantation D2, ce qui révèle une dose de phosphore implantée dans le silicium plus faible pour ce cas-là. Pour les deux conditions d'implantation, la résistance carrée diminue avec l'augmentation de la température. Étant donné qu'un fort taux d'activation du phosphore est atteint dès 840°C, la baisse de la résistance carrée observée pour des températures supérieures semble de manière similaire à l'implantation classique être provoquée par une redistribution du profil de concentration en profondeur (cf. § I.1.2). On peut également noter que la condition D1 conduit à des valeurs de résistances carrées équivalentes à celles mesurées dans l'étude par implantation classique pour une dose de 4.10^{15} at/cm² (cf. résistance carrée de 50 Ω/\square pour une température de recuit de 880°C sur la Figure IV-4).

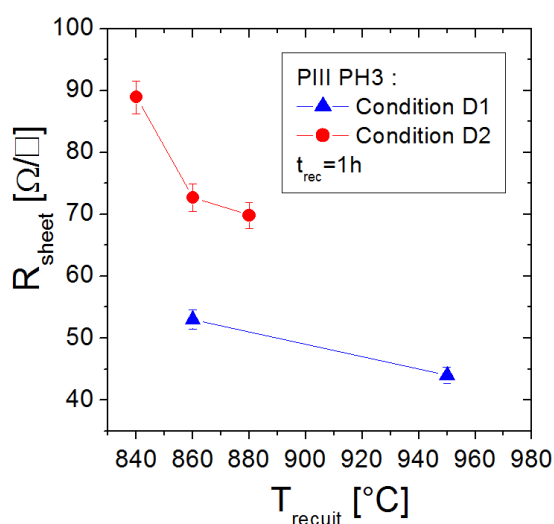


Figure IV-29 : Résistances carrées obtenues en fonction des conditions d'implantation et de la température du recuit thermique oxydant.

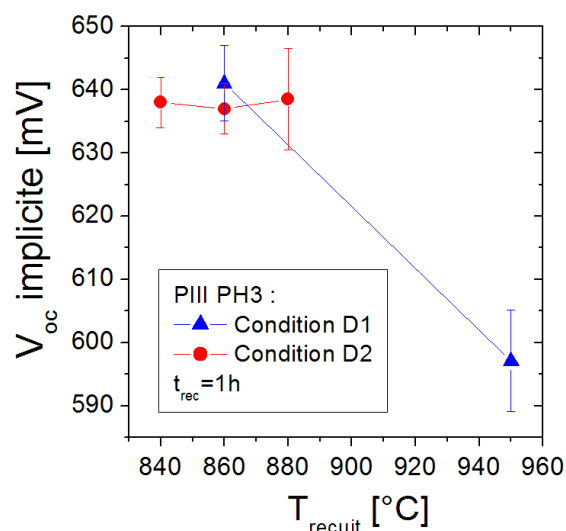


Figure IV-30 : Évolution de la tension de circuit ouvert implicite en fonction de la température du recuit thermique oxydant.

Indépendamment de la résistance carrée, les résultats de la tension de circuit ouvert implicite font apparaître une valeur identique pour les deux conditions d'implantation à 860°C (cf. Figure IV-30). On peut noter que ce paramètre reste stable pour des températures comprises entre 840°C et 880°C, tandis qu'une forte chute est constatée pour un recuit thermique à 950°C. Cette forte chute rappelle celle déjà observée dans le cas de l'implantation classique. En effet dans le cas de l'utilisation de substrat de type p, une dégradation de la tension de circuit ouvert implicite est mesurée à partir d'une température de 900°C pour une implantation BLII (cf. Figure IV-8). Il semble donc que ce phénomène de dégradation ne soit pas lié à la technique d'implantation et que l'implantation simultanée d'ions hydrogène ne modifie pas ce comportement.

Enfin on peut remarquer que le maximum obtenu pour la tension de circuit ouvert implicite est de 640 mV ce qui est inférieur aux tensions mesurées dans le cas d'une implantation classique d'ions P^+ (plus de 655 mV cf. Figure IV-8). Cette différence est expliquée par l'utilisation de plaquettes de silicium de qualité inférieure sur cette étude et non à la technique d'implantation. En effet, la durée de vie effective des plaquettes mesurées avant implantation était de seulement 95 μs contre plus de 230 μs sur les plaquettes utilisées dans l'étude par implantation classique (cf. Figure IV-11).

II.3 Bilan du dopage au phosphore par immersion plasma

Cette étude simplifiée nous a permis de confirmer le comportement similaire de la réalisation des émetteurs dopés au phosphore par immersion plasma avec ceux dopés par implantation classique. Nous avons ainsi confirmé une très bonne activation du phosphore par un recuit thermique oxydant d'une heure à 840°C, ainsi qu'une bonne qualité électrique de la jonction n^+/p . De plus, les tendances en fonction de la dose d'implantation et de la température de recuit sont identiques pour les deux techniques d'implantation. Enfin dans le cas de l'utilisation d'un empilement de passivation de type « dry-SiO₂ + SiN_x », des températures de recuit thermique inférieures à 950°C doivent être utilisées pour éviter la dégradation de la tension de circuit ouvert implicite.

III. Dopage n^+ par implantation classique d'ions As^+

Un des avantages d'une technique de dopage telle que l'implantation ionique est de pouvoir utiliser une grande variété de sources dopantes. Dans le cadre de cette thèse, en plus du phosphore l'implantation d'ions arsenic a été testée pour la réalisation du dopage n^+ . En raison de la toxicité importante de l'arsine, l'utilisation de l'arsenic est quasiment inexistante dans le domaine des cellules solaires en silicium où le dopage se fait traditionnellement par diffusion gazeuse. On trouve cependant quelques publications qui mentionnent des dopages par implantation ionique d'ions arsenic. Ces publications datent principalement des années 1980 [181] [182], excepté deux études récentes qui mentionnent l'implantation d'arsenic pour la simulation du FSF sur les cellules IBC [183] et pour l'étude du profil des émetteurs sélectifs [184].

Comme nous le verrons dans le chapitre V, ce sont les problématiques de la réalisation du BSF des cellules PERT de type n qui nous ont amenées à étudier ce dopant. Pour des contraintes de temps, uniquement l'implantation d'ions classique a pu être étudiée dans le cas du dopage à l'arsenic.

III.1 Protocole expérimental

Le dopage n^+ par implantation classique d'ions As^+ a été étudié dans le contexte de la réalisation d'un BSF sur des substrats de type n. La qualité électrique des zones dopées ainsi que la tension de circuit ouvert implicite ont donc été évaluées sur des structures symétriques de type $n^+/n/n^+$. Le protocole détaillé dans le chapitre III § I.1 a été utilisé pour la réalisation de ces structures en prenant en compte les conditions précisées sur la Figure IV-31.

La dose d'implantation D_i et la température du recuit thermique T_{recuit} ont varié suivant les études et un empilement de couches diélectriques « wet-SiO₂ + SiN_x » a été utilisée pour la passivation des surfaces. Le détail de cet empilement est présenté dans le tableau IV-2. Le choix d'une passivation par oxydation humide provient d'une contrainte imposée par la fabrication du BSF des cellules PERT de type n comme nous le verrons dans le chapitre V. Au vu des résultats de la première partie de ce chapitre obtenus sur le dopage phosphore par implantation classique, cette contrainte nous place dans le cas le plus favorable pour les recuits à haute température (substrats de type n et passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x »).

Les mesures de résistances carrées et de profils ECV ont été réalisées après l'étape d'oxydation sur des plaquettes de type p. La mesure QSSPC a par contre été réalisée sur les plaquettes de type n avant et après le recuit IR. En parallèle, l'arsenic a été implanté sur des substrats polis afin de réaliser les profils SIMS et ECV présentés sur les Figure IV-34 et Figure IV-35.

III.2 Résultats et discussion

III.2.1 Activation de l'arsenic par recuit thermique

Cette première partie a pour objectif d'évaluer l'impact de la température du recuit thermique sur l'activation de l'arsenic et sur la qualité de la zone dopée n^+ . Dans ce but, une dose d'implantation fixe d'arsenic de 3.10^{15} at/cm² a été utilisée avec des températures de recuit comprises entre 850°C et 1050°C. Ces conditions conduisent à la formation de zones

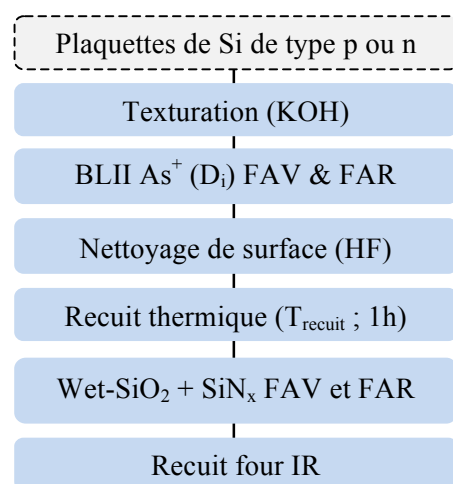


Figure IV-31 : Procédé de fabrication des structures symétriques pour l'étude du dopage par implantation d'ions As^+ .

dopées n^+ de résistances carrées entre $73 \Omega/\square$ et $145 \Omega/\square$. Les Figure IV-32 et Figure IV-33 présentent les résultats des mesures de résistances carrées, de profils ECV et de la dose active correspondant à l'intégrale des trois profils ECV.

On constate tout d'abord que les profils mesurés par ECV montrent des jonctions beaucoup moins profondes que celles obtenues dans le cas d'un dopage au phosphore. En effet que ce soit par diffusion (cf. Figure IV-1) ou par implantation (cf. Figure IV-3) les profondeurs des jonctions dopées au phosphore sont supérieures à 300 nm^{14} . Dans le cas de l'arsenic, même si la profondeur de jonction augmente avec la température, celle-ci reste inférieure à 300 nm . Ceci est cohérent avec le plus faible coefficient de diffusion de l'arsenic (cf. Figure II-5).

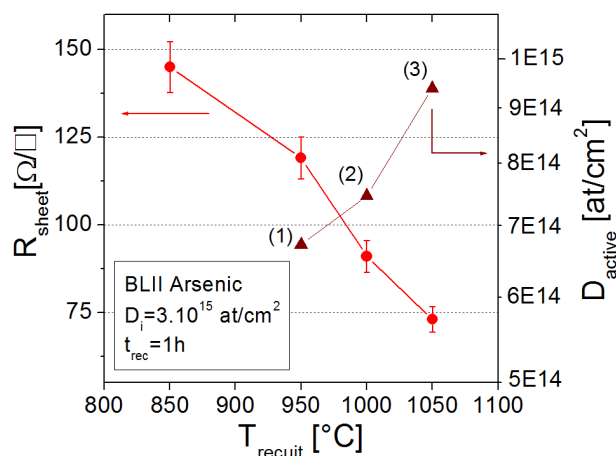


Figure IV-32 : Évolution de la résistance carrée et de la dose active d'arsenic en fonction de la température du recuit d'activation.

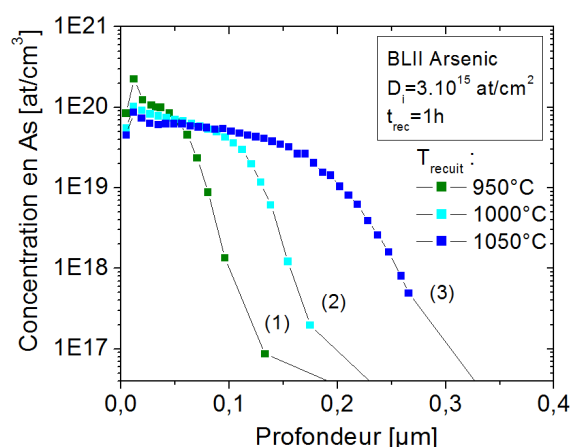


Figure IV-33 : Évolution des profils ECV pour trois températures de recuit thermique.

On constate en parallèle une diminution linéaire de la résistance carrée avec l'augmentation de la température. Pour cette dose d'implantation seules les températures de 1000°C et 1050°C permettent d'atteindre une résistance carrée inférieure à $100 \Omega/\square$. On peut noter que cette allure diffère de celle obtenue dans le cas de l'implantation d'ions P^+ où la décroissance ralentissait pour les plus fortes températures de recuit (cf. Figure IV-4). On remarque également une forte augmentation de la dose active pour des températures augmentant de 950°C à 1050°C . Cette tendance est contraire à celle observée dans le cas de l'implantation classique d'ions phosphore (cf. Figure IV-4). Elle résulte de l'augmentation de la profondeur de jonction des profils ECV sans diminution importante de la concentration maximale en arsenic. Comme nous l'avons discuté dans le § I.1.2, la décroissance linéaire de la résistance carrée est directement liée à cette forte augmentation de la dose active.

Dans le but comprendre si cette augmentation de la dose active est due à une amélioration du taux d'activation ou à une augmentation de la dose totale en arsenic présente dans le silicium, des mesures SIMS et ECV ont été réalisées et comparées. Ces mesures ont été

¹⁴ Profondeur de jonction pour un niveau de concentration de $1.10^{17} \text{ at}/\text{cm}^3$.

menées pour deux températures de recuit (950°C et 1050°C) après l'étape d'oxydation par voie humide. La dose d'implantation de 3.10^{15} at/cm² a été divisée par un facteur 1,7 sur ces échantillons polis. Comme on peut le voir sur les Figure IV-34 et Figure IV-35, le profil SIMS de concentration en arsenic a été mesuré dans l'oxyde et dans le silicium.

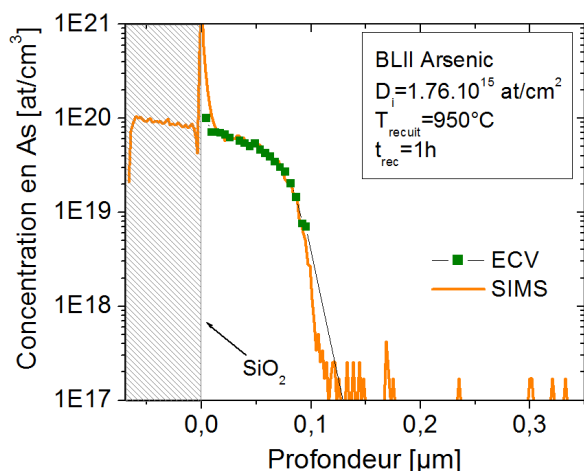


Figure IV-34 : Comparaison des profils SIMS et ECV après un recuit thermique à 950°C.

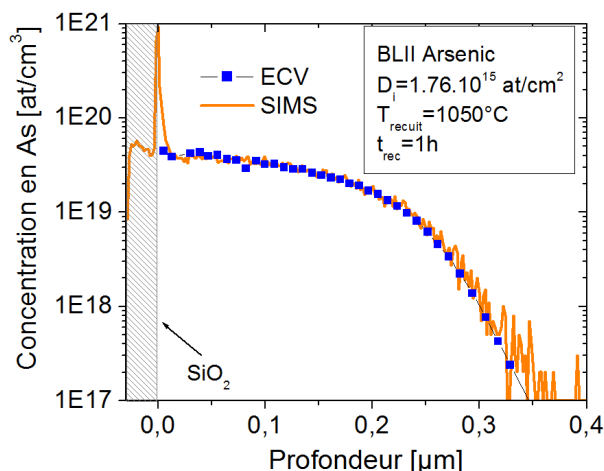


Figure IV-35 : Comparaison des profils SIMS et ECV après un recuit thermique à 1050°C.

On remarque tout d'abord la croissance d'une couche très épaisse de SiO₂ suite à l'étape d'oxydation humide après un recuit à 950°C (couche de 66 nm)¹⁵. La réduction de l'épaisseur de cette couche dans le cas du recuit à 1050°C semble provoquée par une croissance plus lente du SiO₂ qui peut être expliquée par une concentration en surface plus faible sur ce profil [172]. On constate également qu'une dose importante d'arsenic est présente dans cet oxyde avec une forte ségrégation au niveau de l'interface SiO₂/Si. Comme discuté dans le chapitre II § I.2.5, la ségrégation de l'arsenic est normalement localisée sur l'interface, ainsi le débordement de ce pic dans le silicium observé sur les Figure IV-34 et Figure IV-35 est un artefact de mesure.

Afin d'estimer le taux d'activation de l'arsenic, la dose totale d'arsenic présente dans le silicium a été calculée par l'intégration des profils SIMS avec et sans la prise en compte du pic d'arsenic. Ces résultats, notés $D_{\text{tot_Si_pic}}$ (cas où le pic est pris en compte) et $D_{\text{tot_Si}}$ (cas où il est supprimé), sont reportés dans le Tableau IV-4. Ce tableau synthétise également la dose d'arsenic active, D_{active} , calculée par l'intégration des profils ECV, et le taux d'activation γ calculé par les Relations (III-9) et (III-10). De manière similaire à l'étude du phosphore implanté par PIII, deux valeurs ont été calculées pour ce taux d'activation : une favorable où la dose totale est prise égale à $D_{\text{tot_Si}}$ et une défavorable où celle-ci est prise égale à $D_{\text{tot_Si_pic}}$.

On peut tout d'abord relever les très bons taux d'activation de l'arsenic obtenus pour les deux températures de recuit. De manière similaire au cas du phosphore implanté par PIII un

¹⁵ Epaisseur déterminée par la mesure des profils SIMS du silicium et de l'oxygène en plus de l'arsenic, profils non représentés ici.

taux d'activation proche de 100% est calculé lorsque le pic de concentration en arsenic présent en surface est supprimé.

On peut ensuite conclure du Tableau IV-4 que l'augmentation de la dose active observée sur la Figure IV-32 résulte à la fois d'une dose totale plus importante dans le silicium (cf. variation de $D_{\text{tot_Si}}$ et $D_{\text{tot_Si_pic}}$) ainsi que d'une légère amélioration du taux d'activation (augmentation de γ de 92,6% à 96,6% dans le cas défavorable). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la variation de $D_{\text{tot_Si}}$ et de $D_{\text{tot_Si_pic}}$. Tout d'abord, la croissance d'un oxyde plus mince après un recuit à 1050°C qui va consommer moins de silicium et donc moins d'arsenic peut être responsable de l'augmentation de ces doses. Également comme mentionné dans le chapitre II § I.2.5, une variation de la quantité d'arsenic piégée à l'interface SiO_2/Si avec le changement du budget thermique du recuit peut expliquer l'augmentation de la dose présente dans le silicium [123].

Tableau IV-4 : Variation de l'épaisseur d'oxyde, de la dose totale et active dans le silicium et du taux d'activation pour deux températures de recuit.

Température de recuit	Épaisseur d'oxyde [nm]	$D_{\text{tot_Si_pic}}$ (SIMS Si)* [at/cm ²]	$D_{\text{tot_Si}}$ (SIMS Si) [†] [at/cm ²]	D_{active} (ECV) [at/cm ²]	γ [%]
950°C	66	$4,7 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^{14}$	$4,35 \cdot 10^{14}$	$92,6 < \gamma < 100$
1050°C	28	$7,1 \cdot 10^{14}$	$6,9 \cdot 10^{14}$	$6,86 \cdot 10^{14}$	$96,6 < \gamma < 99,4$

*Intégrale calculée à partir du premier point de la mesure ECV soit 5 nm en prenant en compte les atomes d'arsenic contenus dans le pic proche de la surface, [†]Intégrale calculée en supprimant le pic d'arsenic.

Suite à la confirmation de l'activation efficace de l'arsenic par des recuits thermiques d'une heure à 950°C et 1050°C, la partie qui suit vise à mesurer la qualité électrique de ces zones dopées n^+ . Les Figure IV-36 et Figure IV-37 présentent les résultats de la mesure QSSPC obtenus en fonction de la température de recuit sur ces échantillons $n^+/n/n^+$.

On peut tout d'abord relever que de très bonnes valeurs sont obtenues pour les deux paramètres ($J_{0\text{BSF}}$ et $V_{\text{oc_implicite}}$) après l'étape de recuit IR quelle que soit la température du recuit thermique. Le $J_{0\text{BSF}}$ reste inférieur à 150 fA/cm² et la tension de circuit ouvert implicite équivalente à 660 mV. Ces résultats sont donc cohérents avec les bons taux d'activation obtenus ci-dessus. On remarque également une amélioration des deux paramètres entre avant et après la réalisation du recuit IR sans dégradation pour les fortes températures. De même que pour l'étude du phosphore par BLII (cf. § I.2.3), il est possible que l'absence de dégradation du $V_{\text{oc_implicite}}$ pour les températures supérieures à 950°C soit la conséquence de l'utilisation de l'empilement « wet- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$ ».

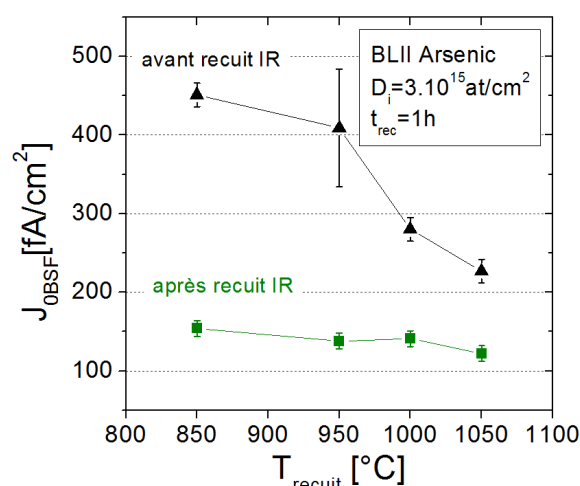


Figure IV-36 : Variation de la densité de courant de saturation des structures n^+/n^+ activées à différentes températures.

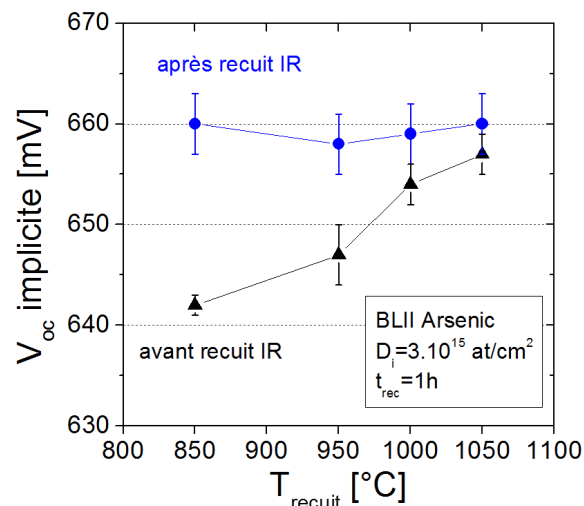


Figure IV-37 : Variation de la tension de circuit ouvert implicite des structures n^+/n^+ activées à différentes températures.

Cette première partie nous a permis de conclure sur la bonne qualité électrique des zones dopées à l'arsenic dans le cas d'une dose d'implantation de 3.10^{15} at/cm² et d'une passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x ». Cependant pour cette dose d'implantation, seuls les recuits thermiques à 1000°C et 1050°C permettent d'atteindre des résistances carrées inférieures à 100 Ω/□.

III.2.2 Influence de la dose d'implantation

Cette seconde partie a pour objectif d'évaluer l'influence de la dose d'implantation sur les qualités électriques de la zone dopée n^+ , toujours dans le cadre de la réalisation d'un BSF sur un substrat de type n. Pour cela, des structures $n^+/n/n^+$ ont été réalisées selon le procédé détaillé dans le § III.1. Trois doses d'implantation ont été testées pour cette étude, 1.10^{15} at/cm², 3.10^{15} at/cm² et 5.10^{15} at/cm², conduisant à des résistances carrées entre 55 Ω/□ et 165 Ω/□ après un recuit d'activation de 5 min à 1050°C. Ce recuit d'activation correspond au recuit qui sera utilisé pour la réalisation des cellules PERT de type n par implantation dans le chapitre V.

Les quatre figures suivantes présentent les résultats des mesures de la résistance carrée, des profils ECV, du J_{0BSF} et du $V_{oc_implicite}$ obtenus en fonction de la dose d'implantation. La dose active correspondante à l'intégrale des profils ECV est reportée sur la Figure IV-38.

On remarque que ces résultats sont similaires aux cas des dopages au phosphore par implantation classique et par immersion plasma. On retrouve une diminution de la résistance carrée avec l'augmentation de la dose d'implantation due à une dose d'arsenic active plus importante. De même, on observe une amélioration de la densité de courant de saturation et de la tension de circuit ouvert implicite avec la réduction de la dose d'implantation du fait du dopage plus léger. Enfin, on retrouve la variation des profils ECV avec une augmentation de

la profondeur de jonction et de la concentration maximale en arsenic pour les plus fortes doses.

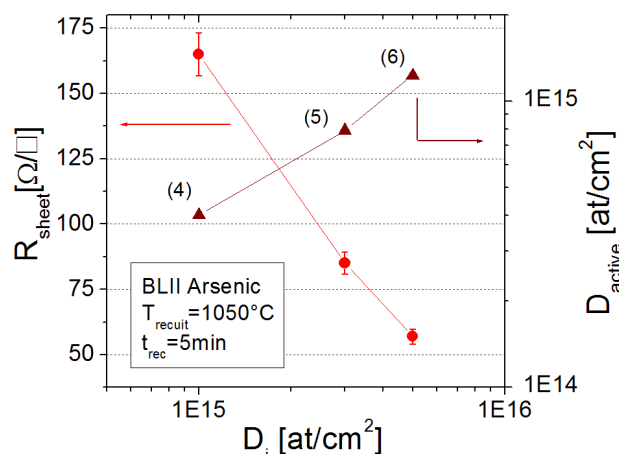


Figure IV-38 : Évolution de la résistance carrée et de la dose active d'arsenic en fonction de la dose d'implantation.

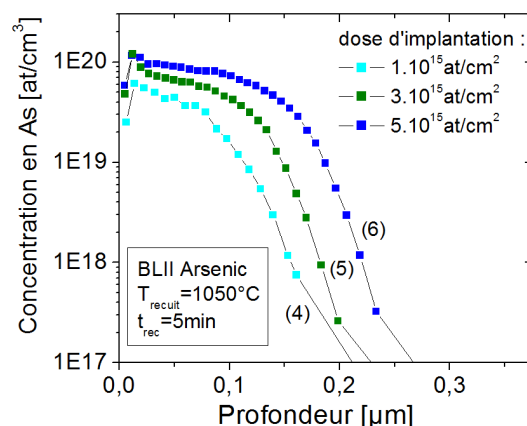


Figure IV-39 : Évolution des profils ECV pour trois doses d'implantation.

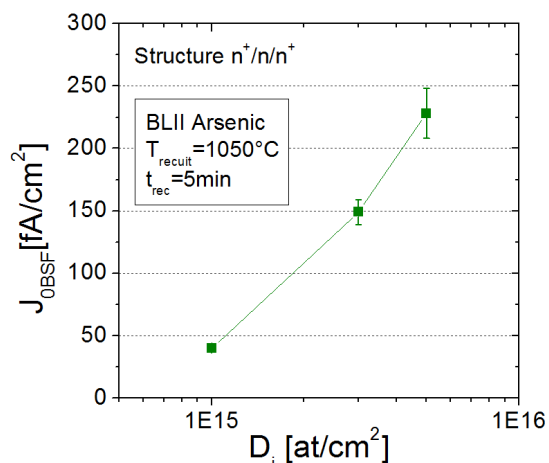


Figure IV-40 : Variation de la densité de courant de saturation des structures $n^+/n/n^+$ en fonction de la dose d'implantation.

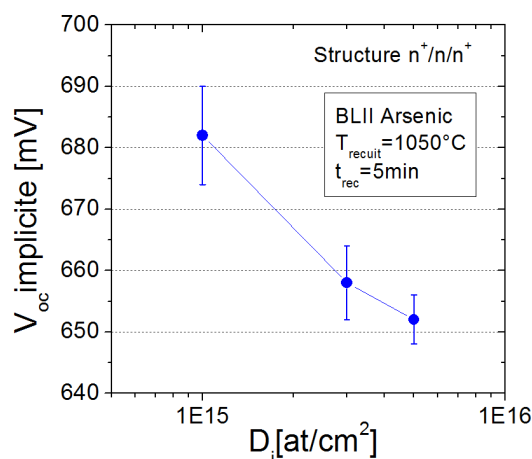


Figure IV-41 : Variation de la tension de circuit ouvert implicite des structures $n^+/n/n^+$ en fonction de la dose d'implantation.

Malgré cela, la concentration de surface reste faible, inférieure à 1.10^{20} at/cm³ pour la dose la plus élevée. Il est possible que la forte température utilisée pour l'activation de l'arsenic (1050°C) soit responsable de cette faible concentration de surface. En effet, une concentration inférieure à 1.10^{20} at/cm³ est également mesurée sur les profils de phosphore pour des activations à plus de 950°C (cf. Figure IV-12). D'autres hypothèses reposant sur les phénomènes de ségrégation et d'exodiffusion de l'arsenic discutés dans le chapitre II § I.2.5 peuvent également expliquer cette faible concentration de surface. La réalisation de mesures SIMS pourrait apporter des éléments de réponse.

III.3 Bilan du dopage par implantation classique d'ions As⁺

Dans cette partie nous avons étudié la réalisation du dopage par implantation classique d'ions As⁺. Nous avons montré qu'il est possible de réaliser des zones dopées n⁺ de qualité suffisante pour la réalisation du BSF des cellules solaires avec des résistances carrées compatibles pour l'intégration en cellule. La qualité électrique de la jonction n⁺/n s'est révélée indépendante de la température utilisée pour le recuit d'activation (de 850°C à 1050°C) avec des courants de saturation très bas (J_{0BSF} proche des 150 fA/cm²). De plus, aucun problème d'activation de l'arsenic n'a été observé pour ces recuits thermiques.

Pour la variation de la dose d'implantation, ce dopage à l'arsenic montre un comportement similaire à celui au phosphore avec une amélioration de la qualité pour les faibles doses.

Enfin, on retiendra que la caractéristique de ce dopage est la formation de jonctions peu profondes (inférieure à 300 nm) et peu concentrées (au maximum 1.10^{20} at/cm³ lorsqu'une température de recuit supérieure à 950°C est utilisée).

IV. Dopage p⁺ par implantation classique d'ions B⁺

Le dopage p⁺ par implantation classique d'ions bore a été étudié dans le but de réaliser des émetteurs dopés bore sur les cellules PERT de type n. Les résultats sont regroupés autour de quatre études distinctes. La première vise à étudier l'impact du recuit thermique sur la qualité de l'émetteur, elle sera suivie de la caractérisation des amas de bore formés au cours de ce recuit. Enfin, les deux dernières études ont pour but d'évaluer l'influence de la dose d'implantation et du type de passivation sur la qualité électrique de la jonction p⁺/n.

IV.1 Influence de la température de recuit

IV.1.1 Protocole expérimental

Afin d'étudier la qualité électrique du dopage par implantation d'ions bore, des structures symétriques p⁺/n/p⁺ ont été réalisées sur des plaquettes en silicium de type n de 239 cm² et de 190 μm d'épaisseur. Le détail de la réalisation de ces structures est présenté sur la Figure IV-42.

On peut relever l'utilisation d'une dose d'implantation de 2.10^{15} at/cm² ainsi que d'un recuit thermique oxydant. Une étape d'oxydation sèche de 5 min a été ajoutée pendant le palier à haute température du recuit thermique conduisant à la formation d'un oxyde de silicium de 13 à 15 nm d'épaisseur en fonction des conditions du recuit. Trois températures de recuit ont été testées

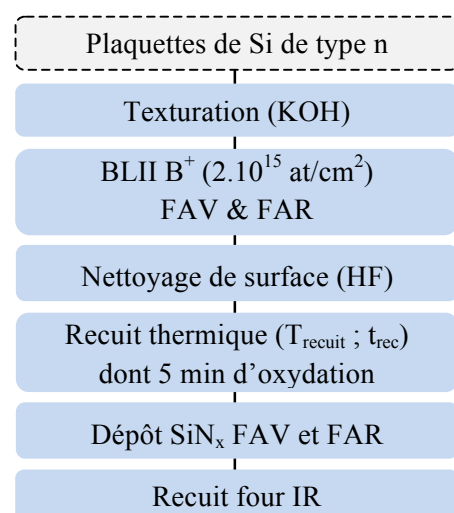


Figure IV-42 : Procédé de fabrication des structures symétriques p⁺/n/p⁺ pour l'étude de la température du recuit.

dans cette étude, 950°C, 1000°C et 1050°C pour une durée d'une heure ou de 30 min dans le cas du recuit à 1050°C. Ces conditions ont permis la réalisation d'émetteurs de résistances carrées situées entre 84 Ω/\square et 101 Ω/\square . Enfin, une passivation de type « dry-SiO₂ + SiN_x » a été réalisée sur ces plaquettes par le dépôt de 50 nm de SiN_x après le recuit oxydant.

IV.1.2 Activation des atomes de bore

La Figure IV-43 présente la variation de la résistance carrée des émetteurs dopés p⁺ mesurée après le recuit thermique oxydant, tandis que les Figure IV-44 et Figure IV-45 font apparaître les profils SIMS et ECV mesurés sur les mêmes émetteurs réalisés sur des substrats polis^{16,17}. Les doses actives de bore calculées par l'intégration des profils ECV sont reportées sur la Figure IV-43.

On observe sur la Figure IV-43 une diminution de la résistance carrée avec l'augmentation de la température du recuit ainsi qu'avec l'augmentation du temps de recuit à 1050°C. Cette tendance est similaire à celle obtenue dans le cas d'une implantation d'ions phosphore. Elle résulte ici à la fois d'une légère augmentation de la dose active et d'une diminution de la concentration en bore, observée sur les profils ECV. En effet, comme discuté dans le § I.1.2, la redistribution du profil de dopants actifs en profondeur conduit à une augmentation de la mobilité des porteurs et donc à une réduction de la résistance carrée.

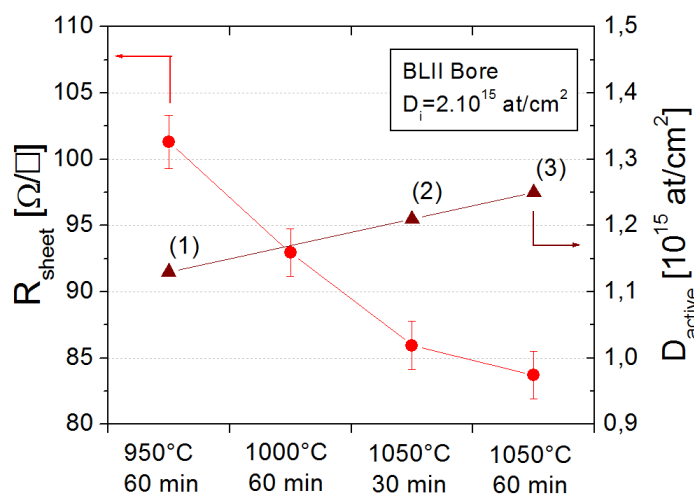


Figure IV-43 : Évolution de la résistance carrée et de la dose active de bore en fonction des conditions du recuit thermique.

La comparaison des profils SIMS et ECV montre un écart entre les deux courbes sur les 100 premiers nanomètres de profondeur. Cet écart apparaît sous la forme d'une bosse sur les profils SIMS qui n'est pas observée sur les profils ECV.

En raison de l'absence de pic de bore en surface, le calcul du taux d'activation γ du bore peut être réalisé avec une meilleure précision que dans le cas des dopages au phosphore ou à

¹⁶ La dose d'implantation est divisée par un facteur 1,7.

¹⁷ Les mesures SIMS et ECV sont réalisées après le retrait de l'oxyde.

l'arsenic. Les résultats calculés par la Relation (III-10) sont reportés sur la Figure IV-45. On constate une amélioration du taux d'activation avec l'augmentation de la température ainsi que pour un temps de recuit plus long à 1050°C. Cette amélioration explique l'augmentation de la dose active observée sur la Figure IV-43.

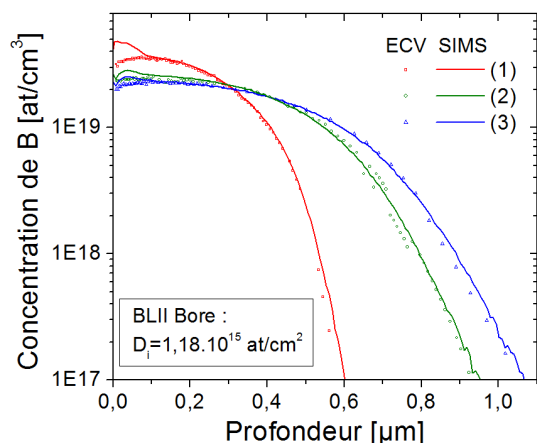


Figure IV-44 : Comparaison des profils SIMS et ECV mesurés sur des substrats polis pour les conditions de recuit (1) (2) et (3) de la Figure IV-43.

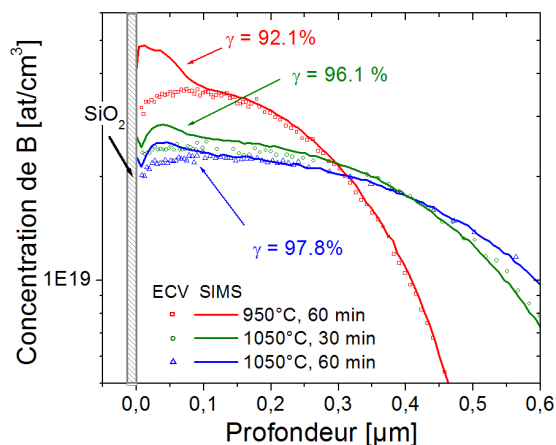


Figure IV-45 : Zoom avant de la Figure IV-44 avec la représentation du taux d'activation pour les différents recuits.

La présence d'une bosse dans le profil SIMS constituée d'atomes de bore inactifs et immobiles rappelle la présence d'amas de bore discutée dans le chapitre II § I.2.4. Afin de vérifier si ces atomes de bore inactifs sont présents ou non sous forme d'amas, ces émetteurs ont été observés par mesure TEM et par sonde atomique tomographique. Les résultats sont présentés dans la partie IV.3. Avant cela, l'impact de la variation du taux d'activation sur la qualité électrique des émetteurs dopés au bore a été évalué.

IV.1.3 Qualité électrique de la jonction p⁺/n

Les Figure IV-46 et Figure IV-47 illustrent les résultats de la mesure QSSPC réalisée après le recuit IR. Contrairement à la réalisation du dopage par implantation d'ions arsenic, on observe ici une amélioration importante de la qualité électrique des zones dopées avec l'augmentation de la température de recuit. Pour une augmentation de la température de 950°C à 1050°C, la densité de courant de saturation diminue de 1000 fA/cm² à 164 fA/cm². Une tendance similaire a été observée dans le cas d'une implantation classique d'ions phosphore (cf. Figure IV-8), mais uniquement pour une augmentation de la température de 750°C à 800°C, or on se trouve ici dans une gamme de température bien supérieure.

On remarque ainsi une corrélation directe entre la présence d'atomes de bore inactifs et la qualité électrique de l'émetteur. En effet, seuls les recuits de 30 min et d'une heure à 1050°C permettent d'atteindre des densités de courant de saturation inférieures à 250 fA/cm². Le recuit thermique à 950°C qui conduit à la formation de la plus large bosse sur le profil SIMS correspond à une densité de courant de saturation d'environ 1000 fA/cm², impropre à la réalisation de cellules solaires.

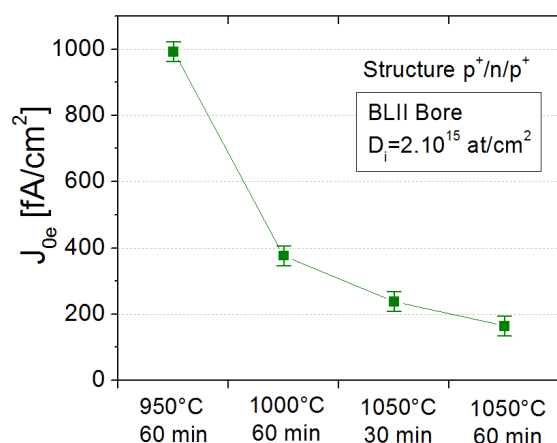


Figure IV-46 : Variation de la densité de courant de saturation des structures $p^+/n/p^+$ en fonction de la dose d'implantation.

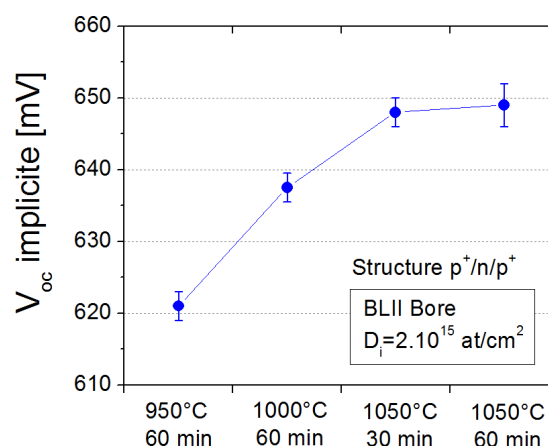


Figure IV-47 : Variation de la tension de circuit ouvert implicite des structures $p^+/n/p^+$ en fonction de la dose d'implantation.

Ces conclusions s'appliquent également à la mesure de la tension de circuit ouvert implicite qui reste cohérente avec la variation du J_{0e} . Enfin, contrairement au cas du phosphore (cf. Figure IV-8), aucune dégradation de la tension de circuit ouvert implicite n'est observée dans cette étude pour un recuit thermique d'une heure à 1050°C.

IV.2 Influence des couches de passivation

IV.2.1 Protocole expérimental

Dans cette seconde partie, l'influence du type de couche de passivation sur la qualité de l'émetteur p^+ a été étudiée. Pour cela des structures symétriques $p^+/n/p^+$ ont été réalisées selon le procédé détaillé sur la Figure IV-48. Une dose d'implantation de $2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ a été utilisée avec un recuit thermique de 5 min à 1050°C sous N_2 (conditions qui seront utilisées dans le chapitre V pour la réalisation des cellules). Quatre différents empilements de couches diélectriques ont ensuite été réalisés sur cet émetteur (cf. Tableau IV-5). Trois de ces empilements correspondent à des doubles couches $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ dont une oxydation par voie sèche et deux oxydations par voie humide. Le dernier empilement correspond à une double couche $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$. Cet empilement a été testé en raison de la bonne qualité de passivation de l'alumine sur les zones dopée p^+ (cf. chapitre I § II.2.3).

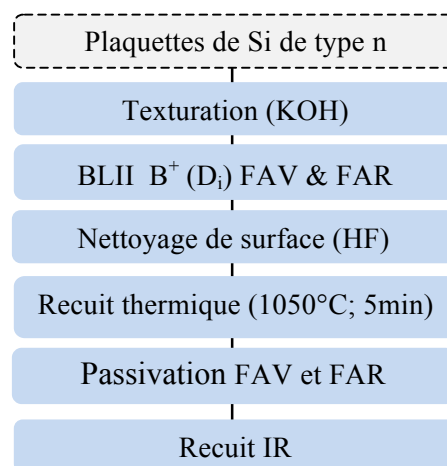


Figure IV-48 : Procédé de fabrication des structures symétriques pour l'étude des couches de passivation.

Une faible variation de la résistance carrée a été observée en fonction du type de passivation. Celle-ci varie ici entre $86 \Omega/\square$ et $89 \Omega/\square$. Cette variation est modérée en raison de la faible croissance des couches de SiO_2 sur ces émetteurs dopés au bore (épaisseurs inférieures à 15 nm quel que soit le type de passivation).

Tableau IV-5 : Détail des différents empilements de couches diélectriques.

Nom	Procédé	Épaisseur des couches *
dry- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$	Oxydation thermique sèche : 15 min à 840°C + Dépôt de 50 nm de SiN_x par PECVD	SiO_2 : 5 nm
wet- SiO_2 mince + SiN_x	Oxydation thermique humide: 3,5 min à 720°C + Dépôt de 50 nm de SiN_x par PECVD	SiO_2 : 5 nm
wet- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$	Oxydation thermique humide: 45 min à 720°C + Dépôt de 50 nm de SiN_x par PECVD	SiO_2 : 12 nm
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiN}_x$	Dépôt d' AlO_x par ALD + Dépôt de 50 nm de SiN_x par PECVD	AlO_x : 8 nm

*Mesure des épaisseurs par ellipsomètre.

La qualité électrique de ces émetteurs a également été comparée à celle d'un émetteur dopé au bore standard réalisé par diffusion gazeuse à partir de BCl_3 . Cet émetteur standard d'une résistance carrée de $71 \Omega/\square$ est passivé par un empilement de type « wet- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$ ».

IV.2.2 Résultats et discussion

La mesure QSSPC a été réalisée sur les différents types de passivation avant et après le recuit IR. Les résultats sont reportés sur les Figure IV-49 et Figure IV-50. On peut tout d'abord noter que contrairement au phosphore dans le § I.2.3 aucune dégradation de la tension de circuit ouvert implicite est mesurée après le recuit IR sur la Figure IV-50, quel que soit le type de passivation. On constate également une amélioration des deux paramètres (J_{0e} et $V_{oc_implicite}$) avec une augmentation de l'épaisseur d'oxyde de 5 nm à 11 nm, l'émetteur semble donc sensible à l'état de surface. D'autre part, une qualité électrique similaire est observée entre une oxydation par voie sèche et par voie humide si une même épaisseur d'oxyde est présente.

Enfin, les meilleures valeurs de J_{0e} et de $V_{oc_implicite}$ sont obtenues pour une passivation par AlO_x . Cette supériorité de la passivation par alumine sur la passivation par oxyde de silicium s'explique par une meilleure passivation de la surface par effet de champ due à la présence d'une quantité importante de charges négatives dans l'alumine ($Q_f < -3.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [56]). Une densité de saturation de courant proche de celle obtenue par diffusion est mesurée avec ce type de passivation. Cependant pour la fabrication des cellules, c'est l'empilement de type « wet- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$ » qui a été retenu. En effet cet empilement permet d'atteindre un potentiel équivalent à l'alumine en termes de tension de circuit ouvert implicite tout en gardant un procédé compatible à l'échelle industrielle.

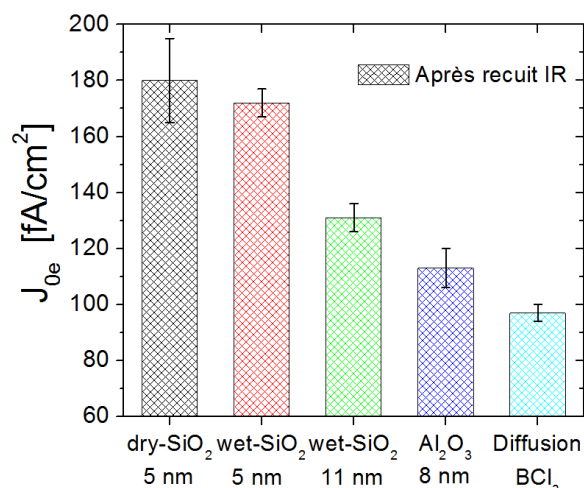


Figure IV-49 : Variation de la densité de courant de saturation des émetteurs implantés en fonction du type de passivation. Comparaison avec la diffusion BCl₃.

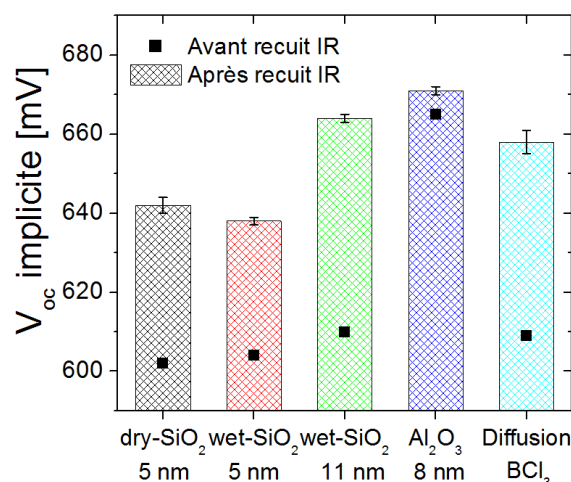


Figure IV-50 : Variation de la tension de circuit ouvert implicite des émetteurs implantés en fonction du type de passivation. Comparaison à la diffusion BCl₃.

IV.3 Identification des amas de bore

Cette partie vise à vérifier l'hypothèse de la présence d'amas de bore ou BICs (pour clusters de bore) dans les émetteurs réalisés par implantation évoquée dans le § IV.1.2.

Cette hypothèse est appuyée par la présence d'une forte concentration en bore après implantation. En effet, la Figure IV-51 met en évidence une concentration en bore supérieure à 1.10^{20} at/cm² sur le profil SIMS réalisé avant le recuit thermique. Or pour ces niveaux de concentration, les BICs formés pendant le recuit thermique atteignent des configurations très stables pouvant résister à des températures supérieures à 900°C [110].

Afin d'observer la possible présence d'amas de bore, des observations par TEM et des analyses par la technique de sonde atomique tomographique ont été réalisées. Les résultats obtenus par cette dernière technique sont présentés dans la partie IV.3.2. Ces mesures ont été réalisées au sein de l'UMR Groupe de Physique des Matériaux de Rouen.

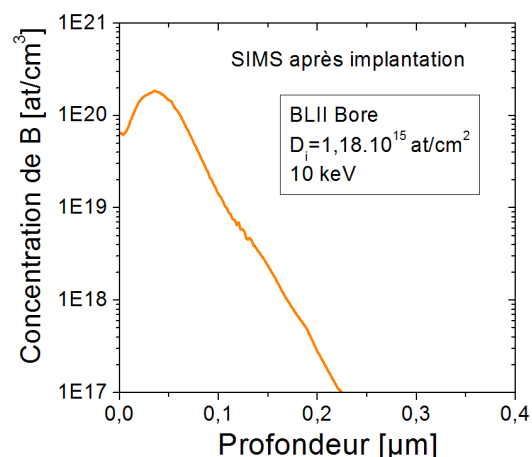


Figure IV-51 : Profil SIMS de bore réalisé après implantation d'ions B⁺ sur un substrat poli avec une dose de $1,18.10^{15}$ at/cm² (équivalente à 2.10^{15} at/cm² sur un substrat texturé).

IV.3.1 Observation par mesure TEM

Ces observations nous ont tout d'abord permis d'analyser l'état de surface des émetteurs dopés par implantation d'ions B⁺ avant et après un recuit thermique de 5 min à 1050°C. On

constate ainsi qu'une très fine couche de silicium amorphe de 1,5 nm est présente en surface des pyramides avant le recuit d'activation (cf. Figure IV-52a). La réduction de l'épaisseur de cette zone amorphe par rapport à une implantation d'ions phosphore (cf. 29 nm sur la Figure IV-5) est cohérente avec la littérature [185], elle est expliquée par la différence de masse entre les ions bore et les ions phosphore.

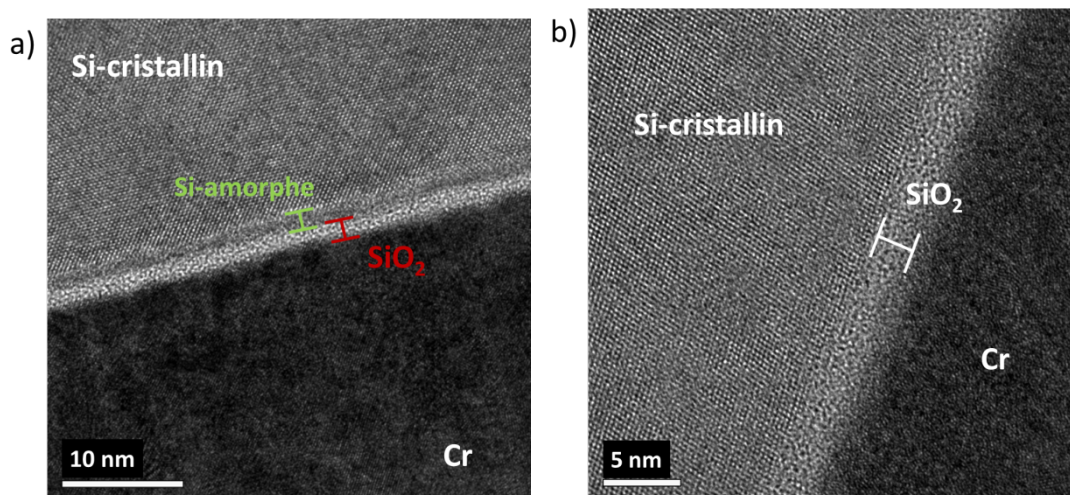


Figure IV-52 : Observations TEM de l'aspect de la surface des pyramides implantées par BLII au bore (10 keV; $D_i=2.10^{15}$ at.cm⁻²) (a) après implantation et (b) après un recuit thermique (1050°C; 5min).

Après l'activation du bore par un recuit thermique de 5 min à 1050°C, on peut remarquer que cette zone amorphe est entièrement recristallisée (cf. Figure IV-52b). De plus, on observe une interface nette entre le silicium et l'oxyde natif en surface. Comme pour le cas du phosphore, la recherche de défauts étendus présents dans le silicium après le recuit thermique n'a pas donné de résultats.

Enfin l'observation par TEM de cet émetteur n'a pas donné d'information sur la présence d'amas de bore. Il est possible que comme discuté dans le chapitre II la taille de ces amas soit trop petite pour être observée par TEM [114]. Une analyse par sonde atomique tomographique a donc été menée.

IV.3.2 Caractérisation par sonde atomique tomographique

Trois échantillons ont été sélectionnés pour cette étude :

- Un émetteur de référence dopé au bore par diffusion gazeuse à partir du BCl₃.
- Un émetteur noté « 950°C » dopé par implantation ionique d'ions B⁺. Cet émetteur a été réalisé par une implantation d'ions bore de dose 2.10^{15} at/cm² suivie d'un recuit thermique oxydant d'une heure à 950°C. Il est identique au cas (1) des Figure IV-43 et Figure IV-44 où une large « bosse » avait été observée sur le profil SIMS.
- Et un émetteur noté « 1050°C » également dopé par implantation ionique d'ions B⁺ avec une dose de $2,10^{15}$ at/cm², mais les atomes de bore ont ensuite été activés par un recuit thermique de 5 min à 1050°C suivi d'une oxydation par voie humide. Cet émetteur

correspond à celui qui a obtenu les plus faibles J_{0e} avec une passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x » dans l'étude du § IV.2.2.

Pour pouvoir analyser ces échantillons par sonde atomique tomographique (APT), ceux-ci ont tout d'abord été désoxydés. Puis, après la croissance d'un mince oxyde chimique de 3 nm, 200 nm de silicium amorphe ont été déposés en face avant des plaquettes pour protéger la surface lors de la préparation des pointes.

Plusieurs pointes ont été réalisées par FIB dans chacun des trois échantillons avant d'être analysées par sonde atomique tomographique. La Figure IV-53 illustre la reconstruction en trois dimensions de deux pointes correspondant aux deux échantillons implantés. Suite à cette reconstruction, la méthode qui consiste à tracer la distribution de la distance entre les premiers plus proches voisins a été appliquée (cf. détail dans le chapitre III § II.1.4).

Le Tableau IV-6 synthétise les résultats de cette analyse. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse de plusieurs pointes par échantillons selon différentes configurations : sur les flancs, au sommet ou à la base des pyramides.

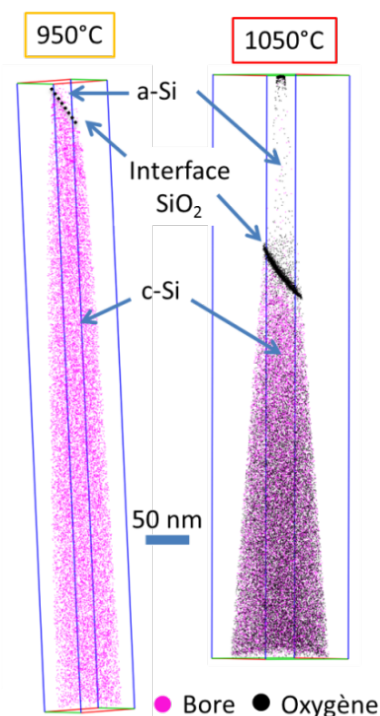


Figure IV-53 : Reconstruction 3D des deux échantillons implantés après analyse par APT.

Tableau IV-6 : Résultat de l'analyse des plus proches voisins sur trois pointes étudiées par APT.

Echantillon	Fraction f d'atomes de bore contenus dans les amas (phase β) en fonction de la profondeur			Concentration moyenne de bore dans un amas [at/cm ³]	J_{0e} correspondant* [fA/cm ²]
	15 à 40 nm	40 à 65 nm	65 à 90 nm		
Implantation 950°C	0,27	0,17	0,12	$36,54 \cdot 10^{19}$	1000 ± 30
Implantation 1050°C	0,12	0,09	0,17	$15,38 \cdot 10^{19}$	131 ± 5
Diffusion	0	0	0	Pas d'amas	97 ± 3

* J_{0e} et incertitudes extraits des Figure IV-46 et Figure IV-49.

Aucune phase contenant des amas de bore n'a été identifiée dans le cas de l'émetteur réalisé par diffusion BCl₃. La distribution de la distance des premiers plus proches voisins est parfaitement symétrique pour cet échantillon (cf. chapitre III § II.1.4), la répartition du bore est donc uniforme. L'analyse des échantillons implantés a par contre montré la présence de deux phases : une phase β correspondant à des amas de bore (faible distance entre les atomes)

et une phase α plus diluée. La fraction d'atomes contenue dans la phase β a été analysée dans chaque émetteur en fonction de la profondeur. Une fraction maximale de 27% a été mesurée dans le cas l'échantillon recuit à 950°C, tandis que pour l'émetteur recuit à 1050°C cette fraction n'a pas dépassé 17%.

Enfin, ces résultats ont été validés par la comparaison de la redistribution du bore en profondeur entre les mesures SIMS, ECV et APT (cette comparaison n'est pas illustrée ici).

L'étude confirme donc la présence d'amas de bore dans les émetteurs dopés au bore par implantation BLII avec une réduction de la quantité de bore contenue dans ces amas ainsi que de la taille des amas pour une augmentation de la température de recuit de 950°C à 1050°C. Cette réduction d'amas de bore est illustrée sur la Figure IV-54 où le filtrage des amas de bore a été réalisé sur les reconstructions en trois dimensions des échantillons implantés.

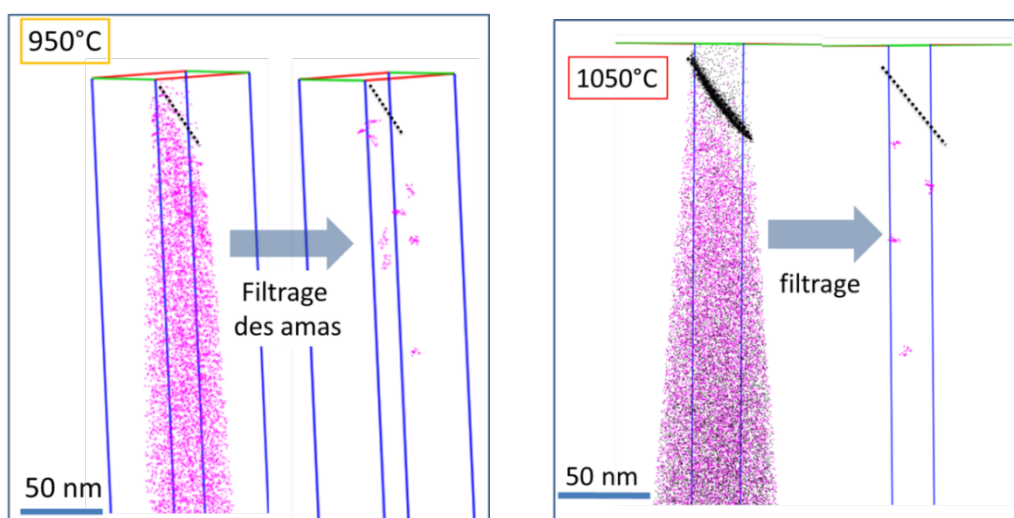


Figure IV-54 : Reconstruction 3D des échantillons implantés analysés par APT avant et après le filtrage des amas de bore (point rose = atome de bore ; point noir = atome d'oxygène).

La qualité électrique correspondant à ces émetteurs est également mentionnée dans le Tableau IV-6. On remarque une cohérence entre la diminution des amas de bore et la réduction de la densité de courant de saturation. L'absence d'amas de bore permet d'obtenir un J_{0e} plus faible dans le cas de l'émetteur par diffusion BCl_3 , alors que le profil de cet émetteur est défavorable. En effet, on observe une concentration maximale de $8 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$ sur la Figure IV-1 pour l'émetteur par diffusion BCl_3 alors que celle-ci ne dépasse pas $4 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$ dans le cas des émetteurs par implantation (cf. Figure IV-44), et cette plus forte concentration en bore dégrade normalement le J_{0e} par une augmentation des recombinaisons Auger. D'autre part, alors que le profil de dopants est favorable pour les émetteurs implantés (faible taux de recombinaisons Auger) les valeurs de J_{0e} sont plus élevées, ce qui renforce l'hypothèse d'un impact fortement négatif de la présence de ces amas de bore sur la valeur du J_{0e} .

Comme discuté au début de cette partie, il est probable que la forte concentration en bore mesurée sur le profil SIMS avant recuit thermique contribue à la formation de ces amas de bore très stables. L'impact de la réduction de la dose d'implantation a donc été étudié dans la

partie IV.4 ci-dessous.

IV.4 Influence de la dose d'implantation

IV.4.1 Protocole expérimental

Les études précédentes ont toutes été réalisées avec une dose d'implantation de 2.10^{15} at/cm². L'objectif de cette partie est de mesurer l'impact de la réduction de cette dose sur la qualité électrique de l'émetteur dopé p⁺. Pour cela deux doses inférieures ont été testées, $1,3.10^{15}$ at/cm² et $0,7.10^{15}$ at/cm² ainsi que deux recuits thermiques différents d'une durée de 5 min à 950°C ou 1050°C. Des structures symétriques p⁺/n/p⁺ ont été réalisées avec ces conditions selon le procédé présenté sur la Figure IV-48 avec une passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x ».

IV.4.2 Résultats et discussion

On remarque tout d'abord sur la Figure IV-55 que la réalisation des émetteurs avec une dose d'implantation inférieure à 2.10^{15} at/cm² conduit à la formation de zones dopées p⁺ avec des résistances carrées supérieures à 100 Ω/□. Ces faibles doses ne pourront donc pas être intégrées en cellules. L'augmentation de la résistance carrée avec la réduction de la dose est cohérente avec les tendances observées pour les autres dopants. On retrouve ainsi dans le cas du bore, comme pour les autres dopants, une amélioration de la qualité électrique pour une réduction de la dose d'implantation (cf. Figure IV-56).

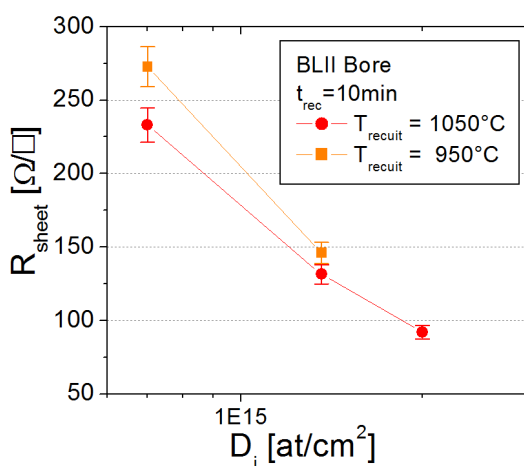


Figure IV-55 : Variation de la résistance carrée en fonction de la dose d'implantation pour deux températures de recuit.

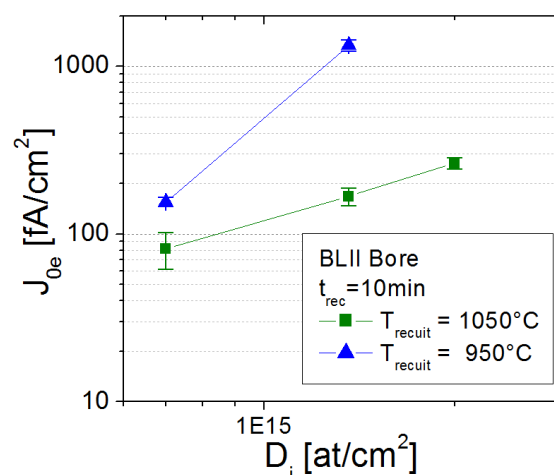


Figure IV-56 : Évolution de la densité de courant de saturation lors de la réduction de la dose d'implantation pour deux températures de recuit.

Il est intéressant de noter que pour la plus faible dose d'implantation, le recuit d'activation à 950°C permet d'atteindre une qualité d'émetteur suffisante pour l'intégration en cellule ($J_{0e} < 250$ fA/cm²). Ainsi il n'est plus nécessaire pour cette dose de monter la température de recuit jusqu'à 1050°C. Une étude détaillée des profils SIMS obtenus pour différentes doses d'implantation après des recuits d'activation de 10 min à 1050°C et 950°C a été menée par

Müller et al. [153]. Dans cette étude, une réduction de la « bosse » des profils SIMS contenant les atomes de bore inactifs est observée lors de la réduction de la dose d'implantation jusqu'à disparaître pour les plus faibles doses (dans le cas d'un recuit à 950°C on observe une disparition de la bosse sur le profil SIMS pour une dose de 5.10^{14} at/cm²). Cette réduction de la quantité de bore inactif pour les plus faibles doses est constatée aussi bien pour les recuits à 1050°C que ceux à 950°C. Elle apporte une explication à la forte réduction du J_{0e} que nous observons sur la Figure IV-56 lors de la baisse de la dose d'implantation pour une activation à 950°C (réduction de 1330 fA/cm² à 155 fA/cm²). Celle-ci serait ainsi en partie liée à une amélioration du taux d'activation du bore. Ce bore inactif étant présent sous forme d'amas (cf. § IV.3.2), on peut supposer une réduction de leur quantité pour ces plus faibles doses d'implantation.

Ces résultats confirment que les problèmes d'activation du bore et de la formation des amas observés dans l'étude en fonction de la température (cf. § IV.1 et § IV.3), sont liés à la forte dose d'implantation utilisée (2.10^{15} at/cm²). Cependant comme on peut l'observer sur la Figure IV-55 cette dose de 2.10^{15} at/cm² est nécessaire pour atteindre des résistances carrées inférieures à 100 Ω/\square . Une optimisation de la dose autour de cette valeur sera réalisée dans le chapitre V pour maximiser le rendement des cellules.

IV.5 Bilan du dopage par implantation classique d'ions B⁺

Nous avons étudié dans cette section le dopage par implantation classique d'ions B⁺ sur des substrats de type n. Nous avons montré qu'une dose d'implantation d'au moins 2.10^{15} at/cm² est nécessaire pour obtenir des émetteurs de résistances carrées inférieures à 100 Ω/\square et ainsi limiter les pertes par résistance série lors de l'intégration en cellule.

On retiendra que l'activation du bore est plus difficile que celle du phosphore ou de l'arsenic. En effet pour ces niveaux de dose, on observe la formation d'amas de bore au cours du recuit d'activation. La présence de ces amas réduit le taux d'activation du bore et augmente la densité de courant de saturation. Une réduction de la quantité de ces amas a été observée pour une augmentation de la température de recuit. Nous avons ainsi mis en évidence qu'une température de recuit thermique d'au moins 1050°C est nécessaire pour atteindre une qualité électrique compatible avec l'intégration en cellule.

Due à la présence de ces amas de bore le J_{0e} reste supérieur au cas de l'émetteur standard par diffusion BCl₃. Mais l'étude de la variation du type de passivation a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir une tension de circuit ouvert implicite équivalente dans le cas des empilements « Al₂O₃ + SiN_x » et « wet-SiO₂ + SiN_x ».

V. Dopage p⁺ par immersion plasma BF₃

Cette dernière partie a pour but d'étudier le dopage au bore par implantation par immersion plasma (PIII) à partir du précurseur BF₃. Comme dans le cas de l'implantation classique, ce dopage a été étudié dans l'objectif de réaliser des émetteurs dopés p⁺ sur des substrats de type n.

V.1 Protocole expérimental

Les structures symétriques $p^+/n/p^+$ ont été réalisées suivant le procédé présenté sur la Figure IV-57. Seuls la dose d'implantation (dose machine), la température et le temps de recuit ont varié suivant les études. Les autres conditions d'implantation sont restées fixes. Une passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x » a été choisie pour cette étude en raison des bons résultats obtenus avec cet empilement dans le cas des émetteurs réalisés par implantation classique d'ions bore. La mesure QSSPC a été réalisée sur ces plaquettes avant et après le recuit IR. Enfin, le même procédé a été réalisé sur des substrats polis pour réaliser les mesures SIMS et comparer les profils SIMS et ECV.

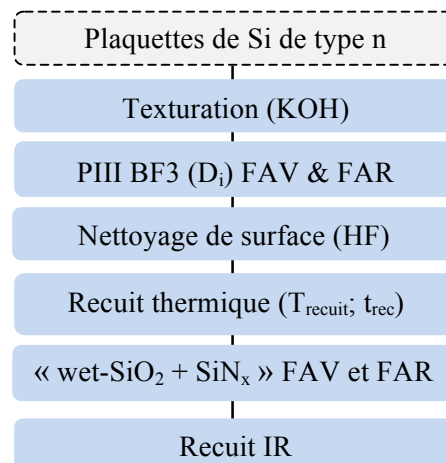


Figure IV-57 : Procédé de fabrication des structures symétriques pour l'étude de l'implantation PIII à partir du BF₃.

V.2 Influence de la température de recuit

V.2.1 Qualité électrique de la zone dopée p^+

Pour cette première étude, une dose machine de 1.10^{16} at/cm² a été utilisée. Les atomes de bore ont été activés par cinq recuits différents avec les conditions suivantes : 60 min à 950°C ; 30 min à 1000°C ; 5 min à 1050°C ; 30 min à 1050°C et 5 min à 1075°C.

Une diminution de la résistance carrée de 95 Ω/□ à 42 Ω/□ est observée sur la Figure IV-58 avec l'augmentation de la température de recuit. Cette diminution semble être provoquée par une augmentation de la dose active de bore dans l'émetteur. Cette dose active correspond à l'intégrale des profils ECV présentés sur la Figure IV-59.

Contrairement aux profils des émetteurs dopés au bore par implantation classique (cf. Figure IV-44), la concentration maximale des profils ECV reste ici constante avec l'augmentation de la température. On observe par contre de manière similaire à l'implantation classique une augmentation de la profondeur de jonction avec l'augmentation de la température.

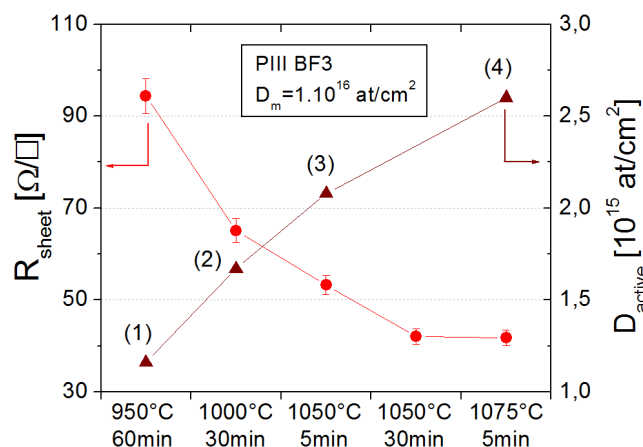


Figure IV-58 : Évolution de la résistance carrée et de la dose de bore actif en fonction des conditions de recuit.

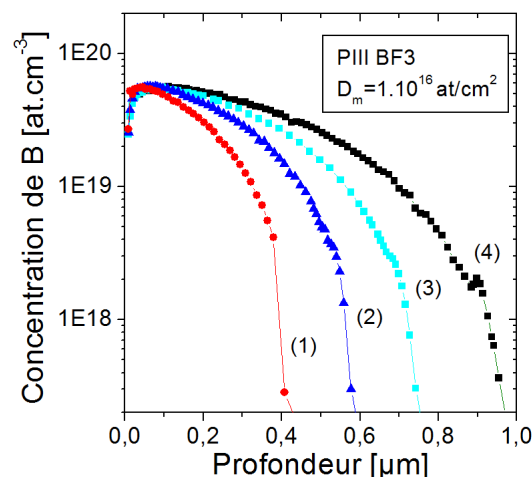


Figure IV-59 : Variation des profils ECV en fonction des conditions de recuit.

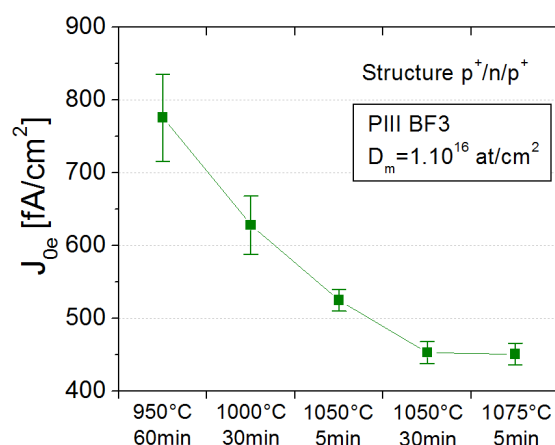


Figure IV-60 : Variation de la densité de courant de saturation en fonction des conditions de recuit.

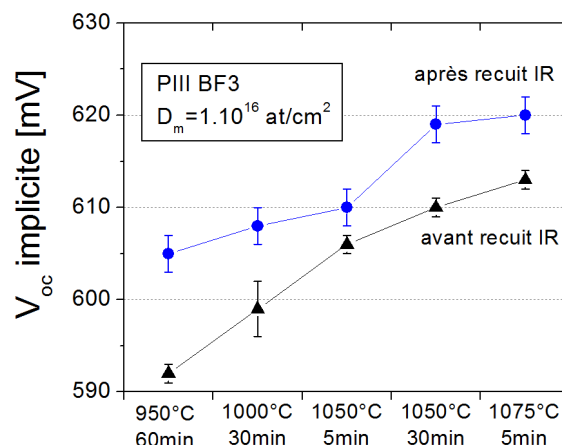


Figure IV-61 : Variation de la tension de circuit ouvert implicite avant et après un recuit IR en fonction des conditions du recuit thermique.

La Figure IV-60 et la Figure IV-61 synthétisent les résultats obtenus par la mesure QSSPC pour ces différents recuits thermiques. On constate, de manière similaire à l'implantation classique d'ions bore, une diminution importante de la densité de courant de saturation avec l'augmentation du budget thermique du recuit. Néanmoins, les meilleures valeurs, obtenues pour un recuit thermique de 30 min à 1050°C ou un recuit de 5 min à 1075°C, sont toujours supérieures à 400 fA/cm², ce qui reste supérieur à la limite fixée pour l'intégration en cellule de 250 fA/cm². On peut également remarquer que l'évolution de la tension de circuit ouvert implicite est cohérente avec celle de la densité de courant de saturation. On constate ainsi une amélioration similaire pour les plus forts budgets thermiques avec des valeurs de tension de circuit ouvert qui restent faibles, inférieures à 620 mV.

Enfin, on remarque une faible augmentation de la tension de circuit ouvert entre avant et après le recuit IR. Celle-ci augmente de moins de 10 mV après le recuit IR alors qu'elle augmentait de plus de 40 mV dans le cas de l'implantation classique (cf. Figure IV-50).

Au vu de ces résultats, la qualité électrique des émetteurs dopés au bore par immersion plasma semble inférieure au dopage par implantation classique. Afin de vérifier si cela provient d'une plus faible activation du bore, une comparaison des profils SIMS et ECV est effectuée dans la partie qui suit. Cependant, les faibles résistances carrées de $42 \Omega/\square$ obtenues pour ces recuits laissent aussi penser que la dose d'implantation utilisée pour cette étude est peut-être trop élevée. L'impact de la réduction de la dose d'implantation sera donc étudié dans le § V.3.

V.2.2 Taux d'activation du bore

La Figure IV-62 et la Figure IV-63 présentent les profils SIMS et ECV réalisés sur les plaquettes polies après l'activation du bore par deux recuits thermiques différents : un recuit de 30 min à 950°C et un recuit de 5 min à 1050°C . Pour ces mesures les implantations ont été réalisées avec une dose de $2,9 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$. Pour l'analyse des résultats on gardera à l'esprit que cette dose est légèrement supérieure à la dose utilisée dans l'étude précédente, elle conduit à la formation d'une zone dopée p^+ de $137 \Omega/\square$ après le recuit à 950°C et de $27 \Omega/\square$ après le recuit de 5 min à 1050°C .

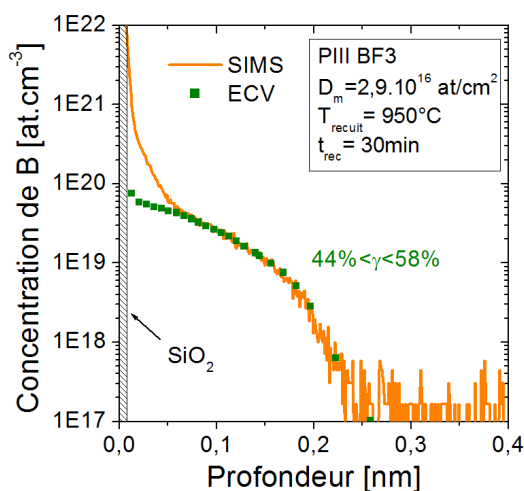


Figure IV-62 : Comparaison des profils SIMS et ECV dans le cas d'un recuit de 30 min à 950°C .

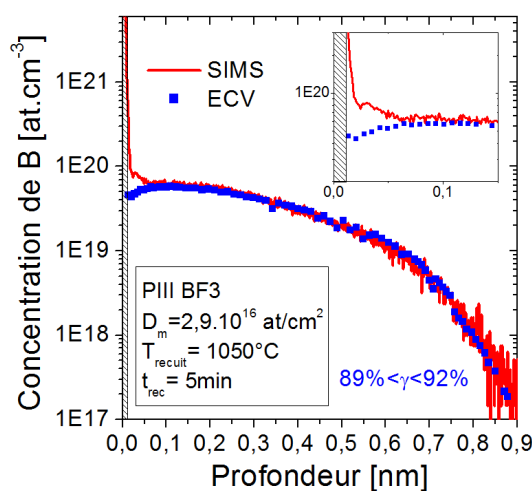


Figure IV-63 : Comparaison des profils SIMS et ECV dans le cas d'un recuit de 5 min à 1050°C .

On retrouve un écart entre les profils SIMS et ECV similaire au cas de l'implantation classique d'ions B^+ illustrant la présence de bore inactif. Cet écart est par contre ici plus proche de la surface, les courbes ne se séparent que sur les cinquante premiers nanomètres de profondeur. Ce rapprochement semble lié au profil d'implantation de bore qui se trouve également plus proche de la surface dans le cas d'une implantation par immersion plasma (cf. chapitre II § II.2.2).

Comme dans le cas des implantations d'ions phosphore et arsenic, deux valeurs ont été calculées pour ce taux d'activation, avec et sans la suppression du pic de bore au niveau de l'interface SiO_2/Si présent sur les profils SIMS. Les résultats mettent en évidence une nette amélioration du taux d'activation entre le recuit de 30 min à 950°C ($44\% < \gamma < 58\%$) et le

recuit de 5 min à 1050°C ($89\% < \gamma < 93\%$). Ces valeurs, inférieures à celles obtenues dans le cas d'une implantation classique d'ions B^+ (92,1% à 950°C et 97,8% à 1050°C) peuvent expliquer les fortes densités de courant de saturation obtenues sur les émetteurs de l'étude précédente. Une des hypothèses pouvant expliquer ce plus faible taux d'activation est l'utilisation d'une plus forte dose d'implantation. La réduction de celle-ci a donc été étudiée dans la partie suivante.

V.3 Influence de la dose d'implantation

Suite à la faible qualité électrique obtenue dans les parties précédentes sur les émetteurs réalisés par implantation PIII à partir du BF_3 , cette partie vise à étudier l'évolution de la densité de courant de saturation et de la tension de circuit ouvert implicite pour des doses d'implantation plus faibles.

Dans cette section les émetteurs dopés au bore ont été activés par un recuit thermique d'une minute à 1075°C et passivés par un empilement de type « wet-SiO₂ + SiN_x ». Trois doses d'implantation inférieures à la dose de 1.10^{16} at/cm² utilisée dans la première étude ont été testées ici (3.10^{15} at/cm², 5.10^{15} at/cm² et 7.10^{15} at/cm²). Les résultats des mesures de la résistance carrée, de la densité de courant de saturation et de la tension de circuit ouvert implicite sont présentés sur les Figure IV-64 et Figure IV-65.

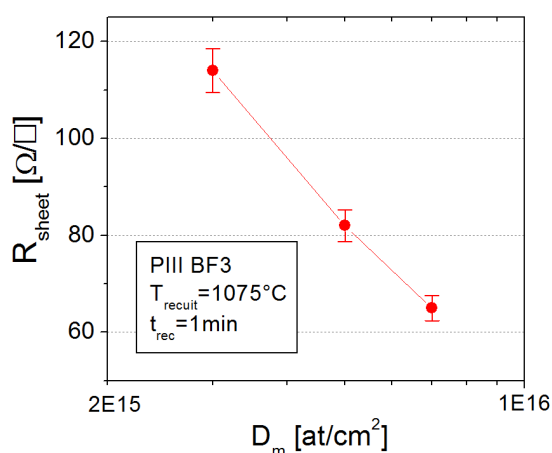


Figure IV-64 : Évolution de la résistance carrée en fonction de la dose d'implantation (ou dose machine).

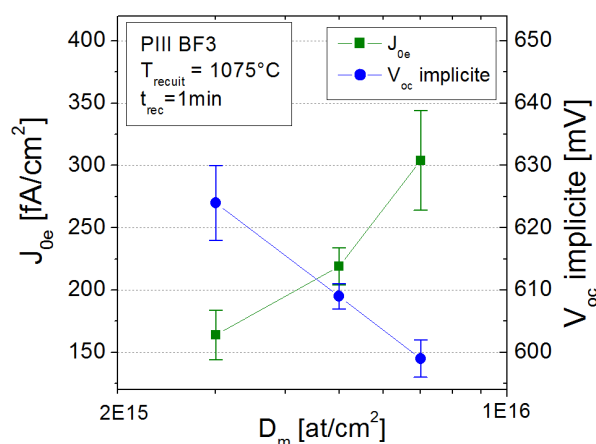


Figure IV-65 : Variation de la tension de circuit ouvert implicite et de la densité de courant de saturation en fonction de la dose d'implantation.

On remarque tout d'abord que les tendances de ces trois paramètres en fonction de la dose d'implantation sont identiques à celles obtenues pour les autres dopages étudiés dans ce chapitre. L'amélioration du J_{0e} pour les faibles doses permet d'obtenir des valeurs inférieures à 250 fA/cm² pour des doses de 3.10^{15} at/cm² et 5.10^{15} at/cm² compatibles avec l'intégration en cellule, tout en gardant une résistance carrée inférieure à 100 Ω/\square dans le cas de la dose d'implantation de 5.10^{15} at/cm². Ces résultats confirment que les valeurs élevées de J_{0e} mesurées dans les deux études précédentes sont liées à une dose d'implantation trop importante. D'autre part, l'amélioration observée sur la tension de circuit ouvert implicite

n'est pas suffisante pour dépasser les 650 mV. Les tensions restent toutes inférieures à 625 mV dans cette étude.

Ces faibles valeurs de $V_{oc_implicite}$ ne sont pas cohérentes avec les bonnes qualités électriques données par la mesure de la densité de courant de saturation. De plus, la qualité de la passivation de la surface ne semble pas être responsable de ces faibles valeurs de $V_{oc_implicite}$. En effet, au cours de cette thèse, les différents tests réalisés pour modifier la qualité de la passivation n'ont montré aucun impact positif sur la tension de circuit ouvert implicite. Ces tests ont consisté à tester différents nettoyages des plaquettes et une légère gravure de l'émetteur avant le dépôt des couches de passivation ainsi qu'un empilement de type « $Al_2O_3 + SiN_x$ ». Une hypothèse qui pourrait par contre expliquer ces faibles valeurs de $V_{oc_implicite}$ est une dégradation de la durée de vie de la base.

Étant donné que ce problème de tension de circuit ouvert implicite n'était pas observé dans le cas de l'implantation classique d'ions B^+ , il est possible que cette évolution soit liée à la co-implantation d'ions fluor. Dans le but de vérifier cette hypothèse, la réalisation d'émetteur par implantation classique d'ions BF_2^+ a été étudiée dans la partie suivante.

V.4 Étude de l'implantation classique d'ions BF_2^+

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II sur la Figure II-19, le plasma formé à partir du BF_3 se décompose majoritairement sous forme d'ions BF_2^+ . Afin de mesurer l'impact de la co-implantation d'ions fluor sur la tension de circuit ouvert implicite nous avons comparé ici l'implantation classique d'ions B^+ et d'ions BF_2^+ .

V.4.1 Protocole expérimental

Trois conditions d'implantation BLII ont été utilisées pour cette étude :

- Une implantation d'ions B^+ de référence, avec une dose de 2.10^{15} at/cm² et une énergie de 10 keV notée (1)
- Une implantation d'ions BF_2^+ avec les mêmes conditions (2.10^{15} at/cm²; 10 keV) notée (2)
- Une implantation d'ions BF_2^+ avec une augmentation de la dose (5.10^{15} at/cm²; 10 keV) notée (3)

L'impact du changement d'ions sur le profil de dopants après implantation a été observé par simulation CTRIM, les résultats sont illustrés sur la Figure IV-66. Pour des conditions d'implantation identiques, on observe un profil plus resserré et plus proche de la surface dans le cas de l'implantation d'ions BF_2^+ .

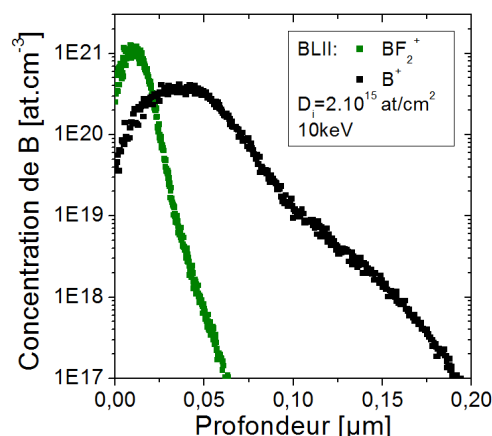


Figure IV-66 : Simulation CTRIM du profil de concentration de bore après implantation d'ions B^+ et d'ions BF_2^+ .

Après implantation, le procédé de fabrication utilisé pour la réalisation des structures symétriques est identique à celui de la Figure IV-57. Un recuit thermique de 5 min à 1050°C a été utilisé pour l'activation des dopants avec une passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x ».

V.4.2 Résultats et discussion

Le Tableau IV-7 présente les résultats de la résistance carrée et de la mesure QSSPC réalisées après le recuit IR.

On remarque tout d'abord une augmentation de la résistance carrée dans le cas d'une implantation d'ions BF₂⁺ pour une même dose d'implantation. Cette augmentation résulte soit d'une baisse du taux d'activation soit d'une perte plus importante des atomes de bore par exodiffusion. En effet, celle-ci est accrue dans le cas d'une co-implantation d'ions fluor [126].

Tableau IV-7 : Évolution du R_{sheet}, J_{0e} et V_{oc-implicite} en fonction des conditions d'implantation (passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x »).

N°	Espèce implantée par BLII	D _i [at/cm ²]	Conditions de recuit	R _{sheet} [Ω/□]	J _{0e} [fA/cm ²]	V _{oc-implicite} [mV]
(1)	B ⁺	2.10 ¹⁵	T _{recuit} =1050°C t _{rec} =5min	97 ± 2	122 ± 23	663 ± 5
(2)	BF ₂ ⁺	2.10 ¹⁵		149 ± 2	190 ± 22	607 ± 2
(3)	BF ₂ ⁺	5.10 ¹⁵		75 ± 2	313 ± 21	599 ± 3

Afin de vérifier si le taux d'activation du bore change lors de la co-implantation d'ions fluor, une comparaison des profils SIMS et ECV a été réalisée. Pour cela, les cas d'implantation (2) et (3) ont été réalisés sur des substrats polis avec une dose d'implantation divisée par un facteur 1,7. Les profils ECV et SIMS réalisés après un recuit thermique de 5 min à 1050°C sont représentés sur la Figure IV-67.

On remarque un taux d'activation proche de 100% pour les deux doses d'implantation sur les 300 premiers nanomètres de profondeur. Il n'y a aucune différence sur cette zone entre les profils SIMS et ECV. La différence entre les deux fins de profils semble être une erreur de mesure étant donné qu'elle n'était pas observée dans le cas de l'implantation par immersion plasma à partir du BF₃ (cf. Figure IV-63). Il est également possible que cette déviation soit provoquée par le déplacement des dopants en profondeur lors des gravures successives de l'échantillon par les ions Cs⁺ au cours de la mesure SIMS.

Sur le Tableau IV-7, l'augmentation de la résistance carrée observée dans le cas (2) par rapport à la référence (1) n'est donc pas liée à une réduction du taux d'activation, tout le bore étant activé. Une exodiffusion accrue du bore dans le cas de la co-implantation d'ions fluor peut par contre expliquer cette augmentation. L'émetteur réalisé avec les conditions (2) contient donc une dose de bore inférieure à la référence (1) et l'émetteur réalisé avec les conditions (3) une dose supérieure.

On peut conclure de ces mesures que pour les deux doses testées, la co-implantation d'ions

fluor permet d'améliorer le taux d'activation du bore par rapport à une implantation classique d'ions B^+ . En effet pour une implantation de 2.10^{15} at/cm² d'ions B^+ , une bosse est observée sur les profils SIMS pour les recuits de 30 min et de 60 min à 1050°C alors que ce n'est pas le cas ici pour les implantations BF_2^+ . Ce résultat est en accord avec la discussion menée dans le chapitre II § I.2.6 où une réduction de la formation des BICs due à la co-implantation des ions fluor était évoquée. Il confirme également l'hypothèse que les faibles taux d'activation observés dans le § V.2.2 pour une implantation PIII à partir du BF_3 sont dus à l'utilisation d'une dose d'implantation trop élevée ($D_m=2,9.10^{16}$ at/cm²).

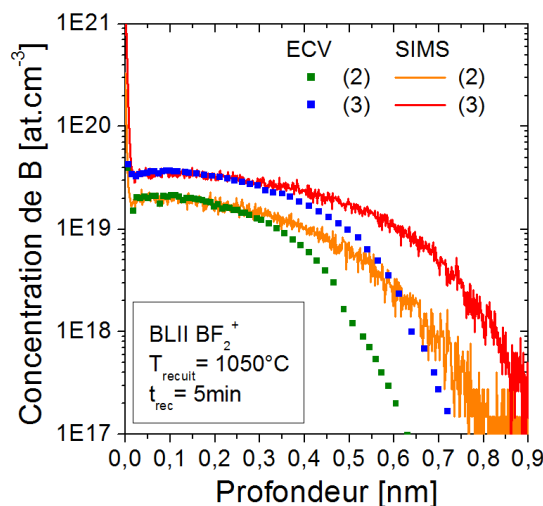


Figure IV-67 : Comparaison des profils SIMS et ECV des émetteurs réalisés par implantation d'ions BF_2^+ .

Si l'on s'intéresse maintenant aux résultats de la mesure QSSPC, on observe sur le Tableau IV-7 une détérioration des paramètres J_{0e} et $V_{oc_implied}$ dans les cas (2) et (3) par rapport à l'implantation d'ions B^+ quelle que soit la dose de bore présente dans le silicium. La densité de courant de saturation reste acceptable pour l'intégration en cellule dans le cas (2), mais les tensions de circuit ouvert implicites obtenues sont beaucoup trop basses (607 mV). On retrouve ainsi un comportement similaire entre ces implantations classiques d'ions BF_2^+ et les implantations par immersion plasma à partir du BF_3 .

Afin de vérifier si la chute en tension provient d'une réduction de la durée de vie de la base, le procédé (a) de la Figure IV-9 a été réalisé sur ces structures symétriques $p^+/n/p^+$. Suite à la gravure de l'émetteur et à la passivation des surfaces par un dépôt de SiN_x , la mesure de la durée de vie effective de la base, τ_{eff} , a été menée par la technique QSSPC. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-8.

On constate une réduction de la durée de vie effective de la base de type n d'environ 100 μs sur les plaquettes implantées avec les ions BF_2^+ par rapport à celles implantées avec les ions B^+ . Cette réduction de la durée de vie de la base peut expliquer l'écart en tension de circuit ouvert implicite entre ces deux types d'implantation.

L'origine de la baisse de cette durée de vie reste cependant à comprendre. On peut noter que les principales différences par rapport à une implantation d'ions B^+ sont en plus de la

présence du fluor un changement des défauts d'implantation [126]. En effet, une zone amorphe est créée lors de l'implantation d'ions BF_2^+ alors que ce n'était pas le cas pour l'implantation d'ions B^+ .

Tableau IV-8 : Évolution de la durée de vie effective de la base de type n en fonction des conditions d'implantation.

N°	Espèce implantée par BLII	D_i [at/cm ²]	τ_{eff} [μs]
(1)	B^+	2.10^{15}	240 ± 30
(2)	BF_2^+	2.10^{15}	140 ± 15
(3)	BF_2^+	5.10^{15}	160 ± 15

Cette étude confirme que les faibles tensions de circuit ouvert implicites obtenues dans le cas du dopage par immersion plasma à partir du BF_3 sont liées à la co-implantation d'ions fluor et non à la technique d'implantation.

V.5 Bilan du dopage au bore par immersion plasma

Nous avons étudié dans cette section le dopage au bore par implantation par immersion plasma à partir du BF_3 . Nous avons montré qu'il est possible de réaliser des émetteurs dopés au bore de moins de $100 \Omega/\square$ de résistance carrée avec une densité de courant de saturation faible (220 fA/cm^2). La co-implantation d'ions fluor semble également améliorer le taux d'activation du bore. Par contre, les tensions de circuit ouvert implicites n'ont pas dépassé 625 mV, quelles que soient les conditions de recuit thermique et la dose d'implantation utilisées.

Ces faibles valeurs peuvent être liées à une dégradation de la durée de vie de la base qui a été mise en évidence lors de l'implantation classique d'ions BF_2^+ . Au vu de ces résultats, ce type de dopage n'a pas été intégré en cellules solaires.

Du fait des avantages en termes de coût de l'implantation par immersion plasma par rapport à l'implantation classique [186], il semble important pour la suite de continuer le développement du dopage au bore par immersion plasma. Pour cela deux pistes ont été envisagées.

La première consiste à remplacer le précurseur BF_3 par le B_2H_6 . Même si les premiers essais réalisés au cours de cette thèse sur ce second précurseur n'ont pas donné de résultats concluants, cette voie d'investigation est à poursuivre.

La seconde est l'activation des dopants par recuit laser. Les premiers résultats obtenus par cette seconde voie sont par contre encourageants. Même si ceux-ci ne sont pas présentés ici, on peut retenir qu'une tension de circuit ouvert implicite de 651 mV a été obtenue après activation par recuit laser correspondant à un émetteur de résistance carrée $104 \Omega/\square$ et de densité de saturation de courant 250 fA/cm^2 . Le profil de cet émetteur étant proche de ceux obtenus par recuit thermique, le gain en tension peut être expliqué par une absence de la

dégradation de la durée de vie de la base par cette technique d'activation. En effet la fonte et l'échauffement du silicium lors du recuit laser ne se fait que sur une profondeur réduite (environ 10 μm), le reste du volume n'est pas impacté [187]. Le principal inconvénient de ce type de recuit reste cependant son coût plus élevé que le recuit thermique classique.

VI. Bilan des dopages p^+ et n^+ réalisés par implantation ionique

Pour conclure sur ce chapitre, on peut noter que l'implantation classique (BLII) d'ions phosphore, arsenic et bore peut conduire à la formation de dopages p^+ et n^+ adaptés pour la réalisation d'émetteurs ou de champs répulsifs (BSF) des cellules solaires. Un comportement identique à l'implantation BLII d'ions phosphore a été observé lors d'une implantation par immersion plasma à partir du PH_3 avec une qualité électrique de jonction équivalente. Le dopage au bore par immersion plasma à partir du BF_3 est pour l'instant limité par de faibles tensions de circuit ouvert implicites. L'utilisation du précurseur B_2H_6 est une voie qui reste encore à étudier.

Plusieurs tendances communes aux cinq dopages étudiés dans ce chapitre ont été mises en évidence :

- Tout d'abord une forte corrélation a été observée entre la valeur du J_{0e} et le taux d'activation en dopants.
- Ce taux d'activation s'améliore avec l'augmentation de la température et de la durée du recuit thermique.
- Une augmentation de la température conduit à une diminution du J_{0e} et à une réduction de la résistance carrée par l'amélioration du taux d'activation et par une redistribution des dopants en profondeur.
- Enfin, une réduction de la dose d'implantation conduit également à une réduction du J_{0e} par la réduction de la concentration en surface des dopants, mais associée cette fois-ci à une augmentation de la résistance carrée.

En raison de ces deux derniers points, la connaissance de la résistance carrée seule ne suffit pas pour connaître la qualité électrique de ces jonctions dopées par implantation.

Enfin, les variations de la dose d'implantation et de la température de recuit permettent d'obtenir une grande variété de profils de dopants. L'impact de ces profils sur les performances des cellules solaires sera étudié dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V : APPLICATION DU DOPAGE PAR IMPLANTATION IONIQUE A LA REALISATION DES CELLULES SOLAIRES

Ce dernier chapitre a pour objectif de présenter les différents développements réalisés au cours de cette thèse pour intégrer le dopage par implantation ionique dans la fabrication des cellules solaires. Deux structures de cellules ont été étudiées : les cellules standard réalisées sur des substrats de type p et les cellules PERT bifaciales réalisées sur des substrats de type n. Leur développement a été mené dans le but d'égaliser voir de dépasser les performances des procédés de références obtenus par diffusion gazeuse, mais également de proposer une simplification de ces procédés de fabrication et d'évaluer les avantages et possibilités qu'offre le dopage par implantation ionique.

I. Application aux cellules solaires standard de type p

Pour rappel, la structure de ces cellules solaires standard de type p est présentée sur la Figure I-1. Elle comprend un émetteur homogène dopé au phosphore en face avant et un BSF homogène dopé à l'aluminium en face arrière. Le BSF est formé lors du recuit IR de la pâte de métallisation déposée par sérigraphie. Dans cette section nous proposons de réaliser le dopage de la face avant par l'implantation ionique d'ions phosphore. Deux techniques d'implantation (par faisceau d'ions et par immersion plasma) ont été testées et comparées lors de ce développement.

Suite à la présentation du procédé de fabrication dans la partie suivante, trois principales étapes du développement seront détaillées dans le § I.2 : la prise de contact sur l'émetteur implanté, l'intégration de l'empilement de passivation de type « dry-SiO₂ + SiN_x » et l'optimisation de la dose d'implantation. Enfin, les sections I.3 et I.4 présenteront les performances de ces cellules et les différentes voies d'amélioration qui ont été envisagées.

I.1 Procédé de fabrication

Les cellules solaires ont toutes été réalisées sur des plaquettes en silicium Cz de type p, de format 156 PSQ (239 cm²) et de résistivité comprise entre 2 et 3 Ω.cm. Comme pour le procédé standard par diffusion détaillé dans le chapitre III § I.1.2, le procédé par implantation commence par la texturation des deux faces de la plaquette (cf. Figure V-1). Suite à cette texturation, l'épaisseur des plaquettes est d'environ 190 μm. L'implantation des atomes de phosphore par faisceau d'ions ou par immersion plasma est alors réalisée de manière homogène sur toute la face avant. Les conditions d'implantations seront précisées dans chaque étude.

Au vu des résultats présentés dans le Chapitre IV, un recuit thermique d'une heure avec une température de plateau (T_{recuit}) comprise entre 840°C et 860°C a été utilisé pour l'activation des atomes de phosphore. En effet, cette gamme de température permet non

seulement d'atteindre de faibles densités de courant de saturation notamment grâce à un bon taux d'activation du phosphore, mais également d'éviter les problèmes de dégradation de la durée de vie de la base.

Dans le procédé standard par diffusion, la passivation de l'émetteur est réalisée par le dépôt d'une couche de 70 nm de SiN_x . Suite aux conclusions du chapitre IV, nous avons choisi d'utiliser l'empilement de type « dry- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$ » pour le procédé par implantation, car en plus des bonnes propriétés de passivation cet empilement peut être réalisé sans ajout d'autre étape. Quinze minute d'oxydation par voie sèche ont ainsi été ajoutées pendant le plateau à haute température du recuit thermique suivie par le dépôt d'environ 50 nm de SiN_x par PECVD sur la face avant ¹⁸ (cf. détail de l'optimisation de cette épaisseur dans le § I.2.3).

La suite du procédé est identique à celle décrite dans le chapitre III § I.1.2. Les pâtes de métallisation sont déposées par sérigraphie en face avant et face arrière et recuites dans le four IR à passage. L'optimisation de ce recuit IR sera plus amplement étudiée dans le § I.2.2. On peut remarquer que l'étape d'ouverture de jonction, normalement réalisée à la fin du procédé standard par diffusion, n'est pas menée ici en raison de la localisation du dopage sur la face avant. L'impact du retrait de cette étape sera néanmoins étudié dans le § I.3.3. Enfin, on peut noter qu'avec la suppression de cette étape le procédé par implantation compte une étape technologique de moins que le procédé standard par diffusion.

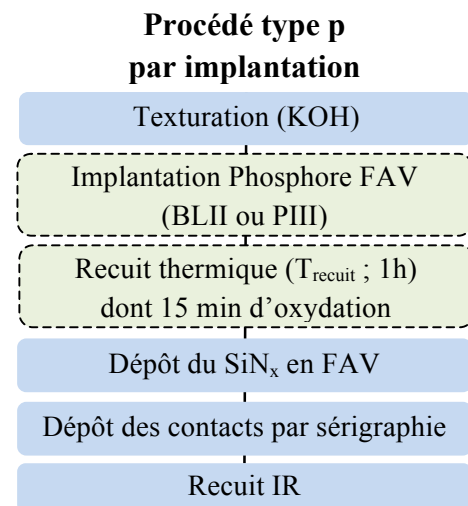


Figure V-1 : Procédé de fabrication des cellules solaires de type p dopées par implantation.

À titre de comparaison des cellules solaires ont été réalisées par le procédé standard par diffusion gazeuse présenté sur la Figure III-2. Ce procédé par diffusion sera noté « procédé de référence » par la suite.

I.2 Développement et optimisation du procédé

I.2.1 Uniformité du dopage

En premier lieu il convient de vérifier l'uniformité du dopage des émetteurs réalisés par implantation. Pour cela, la résistance carrée de l'émetteur a été mesurée en 25 points répartis sur toute la surface des plaquettes de 239 cm^2 . L'évaluation de l'homogénéité se fait ensuite par le calcul du paramètre ϵ défini par la Relation (V-1). Il représente le pourcentage de non-uniformité avec $R_{\text{sheet_max}}$ la résistance maximale obtenue parmi les 25 points et $R_{\text{sheet_min}}$ la résistance minimale.

¹⁸ L'épaisseur de SiN_x a été optimisée pour chaque étude afin de toujours minimiser la réflectivité de la face avant.

$$\varepsilon = \frac{R_{sheet_max} - R_{sheet_min}}{R_{sheet_max} + R_{sheet_min}} \times 100 \quad (V-1)$$

Trois émetteurs ont été comparés dans cette étude (cf. Tableau V-1). Le premier correspond à l'émetteur de référence dopé par diffusion gazeuse à partir du $POCl_3$. Une résistance carrée moyenne de $65,9 \, \Omega/\square$ et une non-uniformité de 2,4% ont été mesurées sur celui-ci. Les deux émetteurs suivants ont été réalisés respectivement par implantation d'ions P^+ par faisceau d'ions (BLII) et par une implantation par immersion plasma (PIII) à partir du gaz PH_3 . Ils correspondent aux émetteurs qui seront utilisés dans le § I.3 pour la fabrication des cellules. Leurs conditions d'implantation et de recuit d'activation sont précisées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Comparaison des résistances carrées et des non-uniformités de trois émetteurs différents.

Technique de dopage	Conditions d'implantation	T _{recuit} [°C]	R _{sheet_moyen} [*] [Ω/□]	ε _{moyen} [†] [%]
Diffusion : $POCl_3$	-	-	65,9	2,4
BLII : P^+	$D_i=4.10^{15} \text{ at/cm}^2$	840	52,5	2,1
PIII : PH_3	$D_m=1,9.10^{15} \text{ at/cm}^2$ + plasma 4	840	67,5	2,3

* Moyenne sur 5 plaques avec 25 points de mesure par plaque. † Moyenne de ε sur 5 plaques.

On retiendra que des non-uniformités moyennes de 2,1% et de 2,3% sont obtenues sur les deux émetteurs implantés. Ces valeurs, légèrement inférieures au cas de la diffusion $POCl_3$, sont tout à fait correctes pour la réalisation de cellules solaires. En effet, la non-uniformité de la résistance carrée ne commence à impacter négativement les performances de la cellule qu'au-delà de 3% [188]. Celle-ci impacte en particulier le facteur de forme, FF, et le pseudo facteur de forme, PFF [188]. Les deux techniques d'implantation permettent donc la formation d'émetteurs dopés au phosphore suffisamment homogènes pour la réalisation des cellules solaires.

I.2.2 Prise de contact par sérigraphie

Le deuxième point développé dans ce chapitre concerne la prise de contact sur les émetteurs implantés. Ce contact est formé lors du recuit IR des pâtes métalliques déposées par sérigraphie. La qualité du contact peut être évaluée par la mesure de la résistivité spécifique de contact, ρ_c , selon la méthode décrite dans le chapitre III § II.2.4. Le modèle proposé par Meier & Schröder dans [189] et [190] permet d'estimer l'impact de cette résistivité sur les pertes totales par résistances séries de la cellule. On calcule ainsi qu'au-delà de $7 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$, la contribution de la résistivité spécifique de contact n'est plus négligeable, celle-ci dépasse en effet les 10% de ces pertes totales par résistances séries¹⁹. Afin de ne pas impacter le facteur

¹⁹ Calcul à partir du modèle décrit dans [189] pour un émetteur de $60 \, \Omega/\square$ avec une distance entre les lignes de métallisation de 2,1 cm correspondant à une résistance série sans résistance de contact de $0,6 \, \Omega.\text{cm}^2$.

de forme des cellules qui est sensible à l'augmentation de la résistance série, des résistivités de contact inférieures à $7 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ ont été visées.

Le recuit IR est une étape clé de l'optimisation de cette prise de contact. L'impact de la variation de sa température sur le facteur de forme, la résistance parallèle R_{shunt} et la résistivité ρ_c est illustré sur le Tableau V-2. Pour obtenir ces résultats, des cellules solaires ont été fabriquées à la fois selon le procédé par implantation (cf. Figure V-1) et selon le procédé de référence par diffusion. Dans le cas du procédé par implantation, la technique par faisceau d'ions a été utilisée. Des ions P^+ ont été implantés avec une dose de $4.10^{15} \text{ at/cm}^2$ et activés par un recuit thermique à 840°C conduisant à la formation d'un émetteur de $52,5 \text{ }\Omega/\square$ (cf. Tableau V-1). Seule la température du recuit IR a été modifiée dans cette étude avec trois profils en températures différents notés « R6 », « R6+10°C » et « R6+20°C ». « R6 » correspond au profil en température de référence utilisé à l'INES et les deux suivants à une élévation de la température maximale de ce profil respectivement de 10°C ou de 20°C .

Tableau V-2 : Résistance parallèle, résistivité de contact et facteur de forme en fonction de la température du recuit IR. (Cellules réalisées par implantation par faisceau d'ions avec $D_i=4.10^{15} \text{ at/cm}^2$ et $T_{\text{recuit}}=840^\circ\text{C}$ et cellules réalisées par le procédé de référence).

Procédé	Recuit IR	R_{shunt} [$\text{k}\Omega.\text{cm}^2$]	ρ_c [$\text{m}\Omega.\text{cm}^2$]	FF [%]
Diffusion : POCl_3	R6	$5,5 \pm 1,0$	$3,4 \pm 0,6$	$79,0 \pm 0,1$
Implantation : BLII P^+ ($D_i= 4.10^{15} \text{ at/cm}^2$)	R6	$5,6 \pm 1,0$	$15,2 \pm 1,0$	$76,8 \pm 0,1$
	R6 + 10°C	$4,3 \pm 1,0$	$3,5 \pm 0,5$	$78,7 \pm 0,1$
	R6 + 20°C	$3,0 \pm 1,0$	$2,3 \pm 0,5$	$78,2 \pm 0,1$

On constate sur le Tableau V-2 que l'augmentation la température du recuit IR au-delà de « R6 » permet d'atteindre des résistivités spécifiques de contact inférieures à $7 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ sur les émetteurs implantés. Si l'augmentation de la température de recuit améliore la prise de contact et donc diminue la résistance série, elle correspond simultanément à une diminution de la résistance parallèle. Cette diminution de R_{shunt} peut être expliquée par une augmentation des courants parasites au travers de la jonction due à une pénétration de la pâte de métallisation trop en profondeur dans l'émetteur. Le facteur de forme étant également limité par ce paramètre, un compromis sur la température du recuit IR doit être trouvé. Ce compromis permet ici d'atteindre un facteur de forme de 78,7% proche de celui de la référence par diffusion.

Ces premiers résultats mettent en évidence la possibilité d'obtenir de bons contacts par sérigraphie sur les émetteurs dopés au phosphore par implantation classique ainsi que la nécessité d'optimiser le recuit IR. Dans tous les résultats qui sont présentés par la suite, la température de ce recuit a été optimisée pour maximiser le facteur de forme (optimisations non détaillées dans ce manuscrit).

L'impact de la dose d'implantation sur cette prise de contact est une question qui va se poser dans les parties suivantes. Afin d'évaluer son influence, des cellules solaires ont été réalisées par implantation par faisceau d'ions pour trois doses d'implantation (3.10^{15} , $3,5.10^{15}$ et 4.10^{15} at/cm²). La Figure V-2 présente les résultats de la mesure de la résistance carrée de ces émetteurs après activation par un recuit thermique d'une heure à 840°C²⁰ ainsi que de la résistivité spécifique de contact mesurée après le recuit IR optimisé.

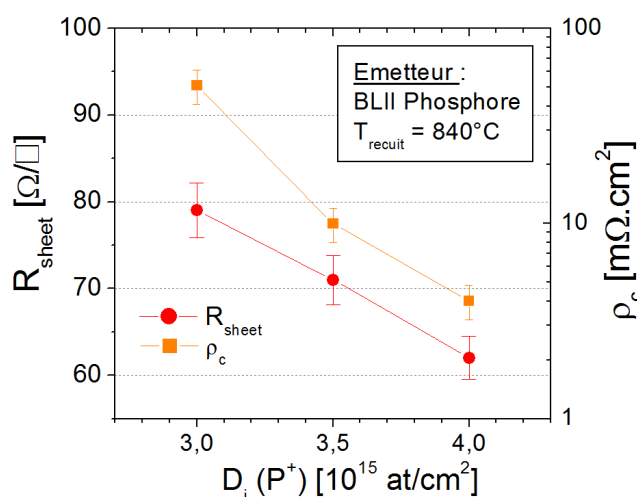


Figure V-2 : Évolution de la résistance carrée et de la résistivité du contact sur l'émetteur en fonction de la dose d'implantation (moyenne sur 5 cellules).

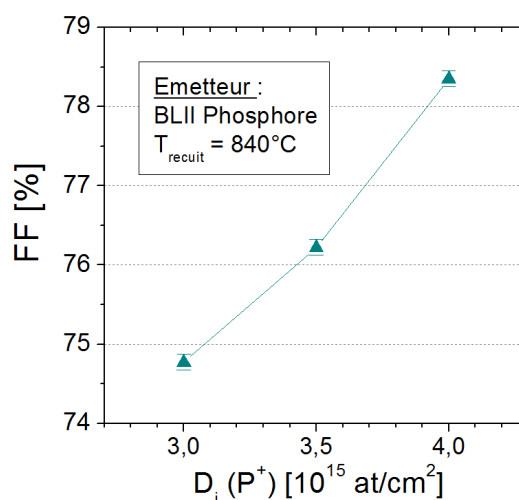


Figure V-3 : Évolution du facteur de forme des cellules en fonction de la dose d'implantation (moyenne sur 5 cellules).

On observe une amélioration de la résistivité spécifique de contact avec l'augmentation de la dose d'implantation. Celle-ci devient inférieure à 7 mΩ.cm² pour une dose d'environ $3,8.10^{15}$ at/cm² ce qui correspond à un émetteur d'une résistance carrée proche de 65 Ω/□. La résistivité de contact étant liée à la concentration en surface de l'émetteur [190], sa réduction peut être expliquée ici par l'augmentation de la concentration de surface pour de plus fortes doses d'implantation (cf. chapitre IV § I.3).

L'impact de la qualité du contact sur le facteur de forme est illustré sur la Figure V-3. On remarque une augmentation de 2,1%_{abs} du facteur de forme pour une baisse de la résistivité spécifique de 10 mΩ.cm² à 4 mΩ.cm². Ces résultats confirment l'importance de viser une résistivité spécifique de contact inférieure à 7 mΩ.cm² et donc dans le cas présent d'utiliser une dose d'implantation en phosphore supérieure à $3,8.10^{15}$ at/cm² pour atteindre un facteur de forme supérieur à 78%.

Enfin, même si les résultats présentés ici n'ont été réalisés que sur un émetteur dopé par implantation par faisceau d'ions, on peut noter qu'une évolution similaire de la résistance de

²⁰ La différence de R_{sheet} entre ces valeurs et celle du Tableau V-1 est principalement expliquée par l'utilisation de plaquettes à plus fortes résistivités pour cette étude, entre 8 et 10 Ω.cm contre 2 à 3 Ω.cm dans le reste du chapitre.

contact en fonction de la dose d'implantation a également été observée au cours de cette thèse pour une implantation par immersion plasma.

I.2.3 Intégration de la passivation SiO₂/SiN_x

Maintenant que nous avons confirmé la bonne qualité de la prise de contact par sérigraphie sur les émetteurs dopés au phosphore par implantation, cette partie s'intéresse à l'intégration de l'empilement « dry-SiO₂ + SiN_x » en face avant des cellules. Pour rappel, le procédé standard de fabrication des cellules par diffusion gazeuse utilise normalement une simple couche de SiN_x pour passiver la surface et réduire la réflectivité de la face avant.

Le principal intérêt de l'ajout d'une couche d'oxyde est l'amélioration de la passivation de la surface. En effet, on retrouve dans la littérature qu'un meilleur niveau de passivation peut être atteint pour une double couche de passivation SiO₂/SiN_x par rapport à une couche de SiN_x seule avec de plus faibles vitesses de recombinaisons surfaciques [191]. Cette amélioration a déjà été confirmée dans le chapitre IV sur les émetteurs implantés au phosphore où une baisse de la densité de courant de saturation, J_{0e} , a été observée lors de l'ajout d'une couche de SiO₂ (cf. Figure IV-14).

Afin de valider l'intégration de cette couche dans le procédé de fabrication des cellules solaires, des cellules ont été fabriquées selon le procédé de la Figure V-1 avec et sans l'étape d'oxydation par voie sèche réalisée pendant le recuit thermique²¹. Ainsi les cellules réalisées par implantation avec une passivation de type « dry-SiO₂ + SiN_x » (environ 15 nm de SiO₂) ont été comparées à des cellules comprenant une simple passivation SiN_x.

Tout d'abord l'impact de l'ajout de la couche de SiO₂ sur la réflectivité effective de la face avant a été analysé. Cette réflectivité effective est décrite par la Relation (V-2) avec $R(\lambda)$ la réflectivité mesurée en fonction de la longueur d'onde et $S(\lambda)$ l'irradiance du spectre solaire.

$$R_{eff} = \frac{\int R(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int S(\lambda)d\lambda} \quad (V-2)$$

La Figure V-4 illustre la variation de cette réflectivité effective, simulée sur un substrat poli, pour différentes épaisseurs de couches de SiO₂ et de SiN_x. On remarque que l'épaisseur de SiN_x qui permet d'atteindre le minimum de réflectivité (épaisseur optimale) varie en fonction de l'épaisseur de SiO₂. Ainsi sur la simulation, lors de l'ajout d'une couche de SiO₂ de 15 nm l'épaisseur de SiN_x doit être réduite de 78 nm à 60 nm pour garder une réflectivité la plus faible possible, on assiste autrement à une forte augmentation de cette réflectivité effective.

²¹ Pour cette étude, l'implantation des ions P⁺ en face avant par faisceau d'ions a été réalisée avec une dose de 4.10^{15} at/cm² suivit d'un recuit thermique avec une température de 840°C.

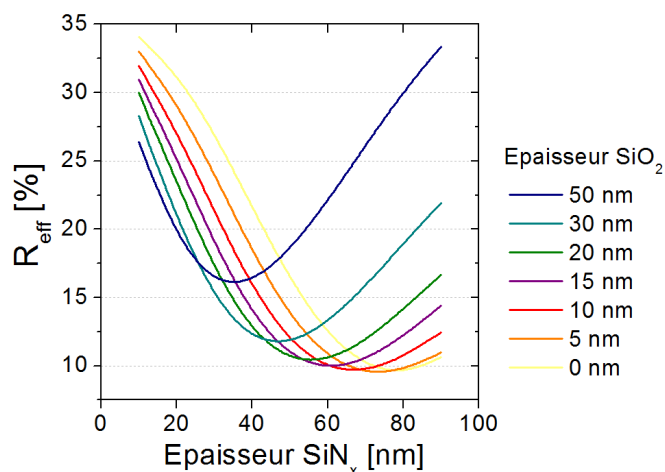


Figure V-4 : Simulation de la réflectivité effective ($300 \text{ nm} < \lambda < 1200 \text{ nm}$) obtenue sur un substrat de silicium poli pour une double couche de passivation $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ en fonction de l'épaisseur de ces deux couches (Utilisation de données expérimentales pour les valeurs des indices optiques des différentes couches).

Expérimentalement l'épaisseur de SiN_x a donc été optimisée pour minimiser la réflectivité effective des deux types de cellules étudiées ici (avec et sans l'étape d'oxydation par voie sèche). Les résultats de cette optimisation non présentés ici sont une épaisseur proche de 70 nm pour une couche de SiN_x déposé directement sur le silicium et une épaisseur d'environ 50 nm en présence de la couche de SiO_2 . On peut noter que ces valeurs optimales sont proches de celles obtenues par la simulation (cf. Figure V-4) avec une légère déviation due à l'utilisation de substrats texturés pour la fabrication des cellules.

Les résultats de la mesure de R_{eff} obtenus après optimisation de l'épaisseur de SiN_x sont présentés dans le Tableau V-3 dans le cas des cellules réalisées avec et sans l'étape d'oxydation. On observe une légère amélioration de la réflectivité effective en présence de la couche d'oxyde de silicium avec une baisse à 5,1% en dépit d'une augmentation de la réflectivité à 950 nm ($R_{950\text{nm}}$). L'ajout de 15 nm d'oxyde n'a donc pas d'impact négatif sur la réflectivité si l'épaisseur de SiN_x est réduite de 70 nm à 50 nm.

Tableau V-3 : Évolution de la réflectivité effective et de la réflectivité à 950 nm en fonction du type de passivation utilisé en face avant des cellules (surface texturée ; moyenne sur 5 cellules).

Passivation	$R_{\text{eff}}^* [\%]$	$R_{950\text{nm}} [\%]$
SiN_x	$5,4 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,3$
dry- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$	$5,1 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$

*Réflectivité effective calculée pour une intégration sur la longueur d'onde de 300 nm à 1200 nm.

L'impact de l'ajout de la couche de SiO_2 sur les performances des cellules a ensuite été étudié. Le Tableau V-4 présente la variation des paramètres issus des caractéristiques $I(V)$ sous éclaircissement des cellules ainsi que la variation de la résistance série, R_s . Enfin, la Figure V-5 montre les courbes IQE mesurées sur des cellules avec et sans la couche d'oxyde de silicium.

Tableau V-4 : Évolution des caractéristiques I(V) sous illumination et de la résistance série en fonction du type de passivation (Cellules de type p de surface 239 cm^2 réalisées par implantation par faisceau d'ions avec $D_i=4.10^{15} \text{ at/cm}^2$ et $T_{\text{recuit}}=840^\circ\text{C}$; moyenne sur 5 cellules).

Passivation	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
SiN_x	627 ± 1	$36,6 \pm 0,1$	$78,4 \pm 0,4$	$18,0 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
dry- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$	631 ± 1	$37,3 \pm 0,1$	$78,5 \pm 0,2$	$18,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$

On remarque tout d'abord une augmentation de tous les paramètres extraits de la caractéristique I(V) sous illumination avec l'ajout de la couche d'oxyde de silicium. Un gain de 4 mV est mesuré en tension de circuit ouvert ainsi qu'un gain de $0,7 \text{ mA/cm}^2$ sur la densité de courant de court-circuit. Les courbes d'IQE confirment que ces deux gains proviennent de l'amélioration de la passivation de la surface. En effet, l'augmentation du rendement quantique est observée uniquement pour les courtes longueurs d'onde qui sont absorbées près de la surface [192]. D'autre part, la réflectivité effective légèrement plus basse sur les cellules avec oxydation (cf. Tableau V-3) contribue également à l'amélioration de la densité de courant de court-circuit pour ce type de cellule.

Enfin, la stabilité de la résistance série entre ces deux procédés met en évidence l'absence de dégradation de la résistivité de contact lors de l'ajout de la couche d'oxyde de silicium.

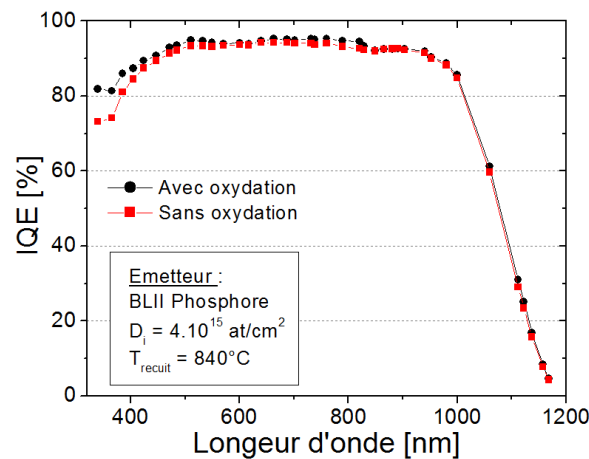


Figure V-5 : Courbes d'IQE des cellules de type p réalisées par implantation en fonction du type de passivation correspondant aux résultats présentés sur la Tableau V-4.

Pour conclure sur cette partie, l'étape d'oxydation peut être ajoutée au procédé de fabrication de cellules solaires de type p par implantation. L'empilement de type « dry- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$ » permet un gain en tension de circuit ouvert et en densité de courant de court-circuit par l'amélioration de la passivation de la surface.

I.2.4 Influence de la dose d'implantation

La dose d'implantation est un des principaux paramètres qui a été optimisé lors du développement des cellules solaires de type p. Dans cette partie, nous nous sommes appliqués à comprendre l'influence de la variation de cette dose sur les performances des cellules.

L'étude a été menée dans le cas d'une implantation par immersion plasma à partir du PH_3 . Le procédé présenté sur la Figure V-1 a été appliqué pour trois doses machines (1.10^{15} , 2.10^{15} et 3.10^{15} at/cm^2) avec un plasma de type « plasma 1 » (cf. Tableau III-2) et une température de recuit thermique de 860°C . Ces conditions de réalisation correspondent à celles utilisées dans le chapitre IV § II.2.2 lors de l'étude de l'influence de la dose d'implantation sur la qualité de l'émetteur dopé au phosphore par immersion plasma. Pour rappel, les profils ECV de ces émetteurs, présentés sur la Figure IV-27, font apparaître une réduction de la concentration de surface avec la réduction de la dose machine ainsi que de la profondeur de jonction. Cette évolution était accompagnée d'une amélioration de la qualité de l'émetteur, mise en évidence par une baisse du J_{0e} pour les plus faibles doses (cf. Figure IV-28).

Les mesures des caractéristiques $I(V)$ sous éclaircissement des cellules ont permis d'extraire le facteur de forme présenté sur la Figure V-6 ainsi que la tension de circuit ouvert et la densité de courant de court-circuit présentées sur la Figure V-7. Egalement la résistance carrée de ces émetteurs est rappelée sur la Figure V-7. Enfin, le Tableau V-5 illustre les résistances série et parallèle et le pseudo facteur de forme mesurés sur ces cellules. Pour rappel ce pseudo facteur de forme, PFF, correspond au facteur de forme libéré des pertes par résistance série.

On observe un gain en tension de circuit ouvert et en densité de courant de court-circuit lors de la réduction de la dose d'implantation, mais une perte en facteur de forme. Ces tendances en fonction de la dose sont en accord avec les simulations menées par Ohrdes et al. [193]. Le gain en V_{oc} et J_{sc} est directement relié à la réduction de la densité de courant de saturation de l'émetteur observée dans le chapitre IV. Cette réduction du J_{0e} de $300 \text{ fA}/\text{cm}^2$ à $150 \text{ fA}/\text{cm}^2$ (cf. Figure IV-28) a été expliquée par une diminution des recombinaisons Auger due à la baisse de la concentration en phosphore dans ces émetteurs.

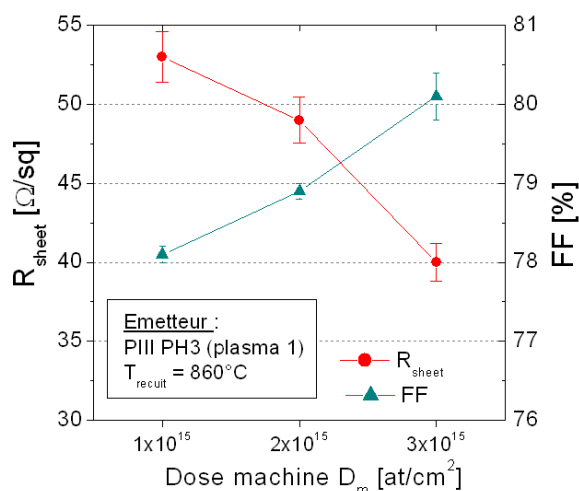


Figure V-6 : Évolution de la résistance carrée de l'émetteur et du facteur de forme en fonction de la dose d'implantation (moyenne sur 5 cellules).

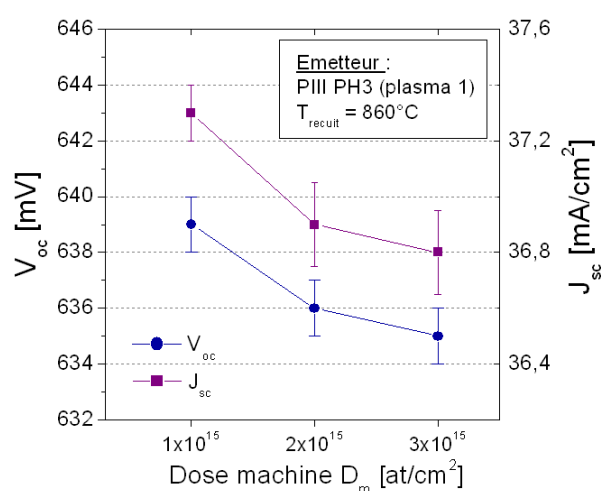


Figure V-7 : Évolution de la tension de circuit ouvert et de la densité de courant de court-circuit en fonction de la dose (moyenne sur 5 cellules).

Le Tableau V-5 apporte des informations sur la baisse du facteur de forme observée pour une réduction de la dose d'implantation. On remarque que la variation du facteur de forme

n'est pas liée à une variation de la résistance série, celle-ci restant constante pour toutes les doses d'implantation testées. On retrouve par contre une chute du pseudo facteur de forme pour les faibles doses d'implantation qui peut expliquer celle du FF. Cette baisse du pseudo facteur de forme provient d'une réduction de la résistance parallèle qui diminue de $10,3 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ à $7,7 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. On peut supposer au vu des profils des trois émetteurs présentés sur la Figure IV-27 que la variation de la résistance parallèle est provoquée par l'amincissement du profil de l'émetteur ainsi que par la diminution du plateau à forte concentration.

En outre, on peut supposer au vu des résultats du § I.2.2 que la résistivité de contact augmente pour une réduction de la dose d'implantation due à une baisse de la concentration en surface de l'émetteur. Néanmoins cette variation éventuelle reste ici assez faible pour ne pas impacter la résistance série.

Tableau V-5 : Évolution de la résistance série, du pseudo facteur de forme et de la résistance parallèle en fonction de la dose d'implantation (Cellules de type p réalisées par implantation par immersion plasma à partir du PH_3 avec un plasma 1 et $T_{\text{recuit}}=860^\circ\text{C}$; moyenne sur 5 cellules).

D_m [at/cm ²]	R_s [$\Omega.\text{cm}^2$]	PFF [%]	R_{shunt} [$\text{k}\Omega.\text{cm}^2$]
1.10^{15}	$0,4 \pm 0,1$	$81,1 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,5$
2.10^{15}	$0,4 \pm 0,1$	$81,6 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,5$
3.10^{15}	$0,4 \pm 0,1$	$82,5 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,8$

Ces résultats ont été obtenus dans le cas d'une implantation par immersion plasma. Au cours de cette thèse, on a pu remarquer un impact identique de la dose d'implantation sur les paramètres de la cellule dans le cas d'une implantation classique par faisceau d'ions.

Ainsi pour les deux types d'implantation, l'optimisation de la dose pour maximiser le rendement de conversion des cellules a consisté à trouver le bon compromis entre : d'une part l'amélioration de la qualité de l'émetteur lors de la réduction de la dose d'implantation grâce à une baisse du J_{0e} pour les profils moins concentrés en surface (entraînant un gain en V_{oc} et en J_{sc}) et d'autre part les pertes en facteur de forme FF pour ces émetteurs plus « légers ».

I.3 Performance des cellules standard de type p réalisées par implantation

I.3.1 Fabrication des cellules

Les résultats présentés ci-dessous intègrent les différentes optimisations mentionnées dans les parties précédentes (dose d'implantation, épaisseur de SiN_x , température du recuit IR) ainsi que l'optimisation des paramètres de métallisation non présentées ici (choix des pâtes, largeur des lignes, espacement entre les lignes...). L'objectif est de comparer les performances des cellules réalisées par implantation ionique à celles réalisées par diffusion gazeuse ainsi que d'observer d'éventuelles différences entre les deux techniques d'implantation.

Pour cela, des cellules solaires ont été fabriquées selon trois procédés, le procédé standard par diffusion gazeuse (cf. Figure III-2) et deux procédés par implantation : un par faisceau d'ions et un par immersion plasma (cf. Figure V-1). Ces procédés diffèrent uniquement dans la fabrication et la passivation de l'émetteur dopé au phosphore dont les conditions sont rappelées dans le Tableau V-6. Ce tableau présente également la résistance carrée de ces trois émetteurs, déjà étudiés dans le § I.2.1, qui seront notés par la suite « Diffusion », « BLII » et « PIII ».

Tableau V-6 : Conditions de fabrication des trois émetteurs comparés dans cette étude et variation de leur résistance carrée.

Émetteur	Conditions d'implantation	Conditions de recuit	Passivation	$R_{\text{sheet}} [\Omega/\square]$
Diffusion : POCl_3	—	—	SiN_x	$65,9 \pm 0,5$
BLII : P^+	$D_i = 4 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$	840°C	dry- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$	$52,5 \pm 1,0$
PIII : PH_3	$D_m = 1,9 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2 + \text{plasma 4}$	840°C	dry- $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$	$67,5 \pm 1,5$

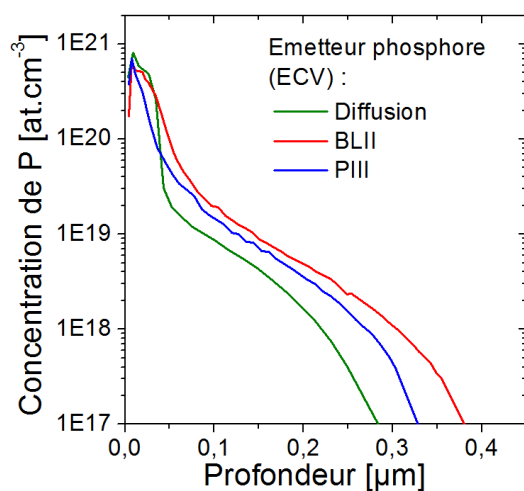


Figure V-8 : Profils ECV des trois émetteurs présentés dans le Tableau V-6 mesurés sur des substrats texturés après retrait de l'oxyde sur les deux émetteurs implantés.

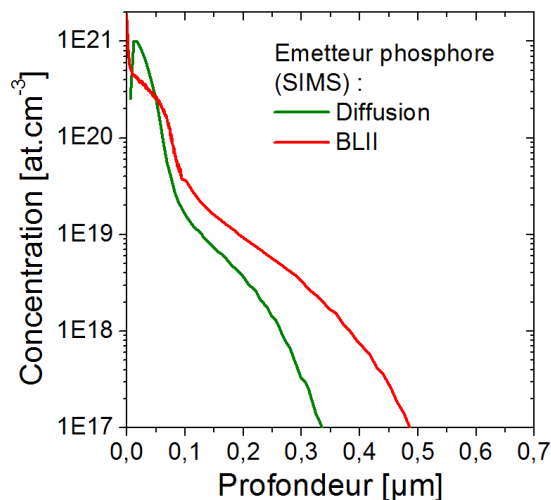


Figure V-9 : Profils SIMS de l'émetteur dopé au phosphore par diffusion POCl_3 et de celui réalisé par implantation par faisceau d'ions (adaptation de la dose d'implantation pour un substrat poli).

Avant de mesurer les performances de ces cellules, nous prenons le temps ici de comparer les profils des différents émetteurs. La Figure V-8 présente les trois profils ECV tandis que la Figure V-9 donne les profils SIMS des émetteurs « BLII » et « Diffusion ».

On peut noter que les profils ECV sont d'allure similaire avec toutefois un profil d'émetteur légèrement plus mince pour l'immersion plasma (courbe bleue) que pour l'implantation par faisceau d'ions (courbe rouge). On retrouve cet amincissement aussi bien aux fortes concentrations que sur la queue de profil.

Dans le cas de l'émetteur par diffusion POCl_3 , même si la queue de profil est moins profonde que celles des émetteurs implantés, la concentration en phosphore est légèrement supérieure sur les cinquante premiers nanomètres. On retrouve également une concentration

plus importante sur le profil SIMS de l'émetteur diffusé par rapport à celui de l'émetteur « BLII »²².

Enfin, la comparaison des profils SIMS et ECV de l'émetteur réalisé par diffusion fait apparaître un profil SIMS plus concentré en phosphore que le profil ECV, atteignant les 1.10^{21} at/cm³. Cet écart entre les deux profils est bien connu de la littérature [194], il correspond à une zone communément appelée « zone morte » constituée d'une quantité importante d'atomes de phosphore inactifs et donc fortement recombinaison. Les profils SIMS et ECV de l'émetteur « BLII » ne sont par contre pas comparables en raison de l'incertitude trop importante due à la différence entre une implantation sur un substrat texturé et une implantation sur un substrat poli, malgré l'adaptation de la dose.

I.3.2 Résultats et discussion

Le Tableau V-7 présente les paramètres extraits des courbes I(V) sous éclaircissement obtenus pour les trois types de cellules, toutes réalisées sur des substrats Cz de format 156PSQ. La résistance série et le pseudo facteur de forme sont par contre reportés sur le Tableau V-8.

Les cellules réalisées par implantation montrent des gains en tension de circuit ouvert et en densité de courant de court-circuit par rapport aux cellules de références. Ces améliorations conduisent à un gain en rendement de 0,5%_{abs} pour la technique par faisceau d'ions et de 0,6%_{abs} pour l'implantation par immersion plasma.

Tableau V-7 : Évolution des caractéristiques I(V) sous illumination en fonction du type de dopage (Cellules de type p réalisées pour les conditions présentées dans le Tableau V-6 ; moyenne sur 5 cellules).

Émetteur	V _{oc} [mV]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
Diffusion : POCl ₃	632 ± 1	36,6 ± 0,1	80,2 ± 0,1	18,5 ± 0,1
BLII : P ⁺	640 ± 1	37,1 ± 0,1	80,0 ± 0,2	19,0 ± 0,1
PIII : PH ₃	645 ± 1	37,5 ± 0,1	79,1 ± 0,2	19,1 ± 0,1

Tableau V-8 : Évolution de la résistance série et du pseudo facteur de forme en fonction du type de dopage (Cellules de type p réalisées pour les conditions présentées dans le Tableau V-6 ; moyenne sur 5 cellules).

Émetteur	R _s [Ω.cm ²]	PFF [%]
Diffusion : POCl ₃	0,5 ± 0,1	82,7 ± 0,1
BLII : P ⁺	0,5 ± 0,1	82,6 ± 0,2
PIII : PH ₃	0,7 ± 0,1	82,9 ± 0,1

Deux phénomènes peuvent expliquer le gain observé sur les cellules implantées, d'une part l'utilisation d'une passivation plus performante avec l'ajout d'un oxyde de silicium et d'autre part la supériorité de la qualité électrique de l'émetteur. L'amélioration de la qualité de

²² Le pic de phosphore observé en surface sur le profil SIMS « BLII » se trouve en réalité dans l'oxyde (cf. chapitre II § I.2.5).

l'émetteur provient principalement de la suppression de la « zone morte » uniquement présente sur les émetteurs réalisés par diffusion. En effet, un très bon taux d'activation du phosphore a été mesuré dans le chapitre IV sur les émetteurs activés par un recuit thermique d'une heure à 840°C que ce soit pour l'implantation par faisceau d'ions ou pour l'implantation par immersion plasma (cf. Figure IV-24).

Même s'il est difficile de quantifier les contributions apportées par chacun de ces deux phénomènes, il semble certain que les deux contribuent au gain de 8 à 13 mV observé sur la tension de circuit ouvert. En effet, le gain obtenu par l'ajout d'un oxyde de silicium sur un émetteur implanté par faisceau d'ions n'était que de 4 mV dans l'étude présentée au § I.2.3. Il faudrait cependant réaliser des cellules par diffusion gazeuse avec une passivation de type « dry-SiO₂ + SiN_x » pour confirmer cette hypothèse.

On remarque ensuite une différence entre les deux techniques d'implantation sur les paramètres issus de la caractéristique I(V). En effet, même si les rendements de conversion sont similaires, on observe une perte en facteur de forme et un gain en V_{oc} et en J_{sc} pour le procédé par immersion plasma. Les résultats présentés sur le Tableau V-8 permettent d'attribuer cette perte en facteur de forme à une augmentation de la résistance série.

Ces différences proviennent principalement de la variation du profil de l'émetteur entre les deux techniques d'implantation. L'émetteur optimal trouvé pour l'implantation par immersion plasma est en effet légèrement plus mince que celui par faisceau d'ions (cf. Figure V-8). Cet émetteur plus mince, caractérisé par une résistance carrée légèrement plus élevée (67,5 Ω/□ contre 52,5 Ω/□), explique les gains en V_{oc} et en J_{sc} par une réduction des recombinaisons Auger [195][196]. Il est probable que les pertes en résistance série qui contrebalancent ces gains soient provoquées par une augmentation de la résistance de contact.

I.3.3 Effet d'une ouverture de jonction

Au début de ce chapitre, nous avons évoqué la suppression de l'étape d'ouverture de jonction sur les cellules réalisées par implantation. Même si les rendements des cellules confirment déjà que cette étape n'est pas nécessaire, les rendements de conversion étant supérieurs à 19%, nous avons tenu à regarder si un gain supplémentaire peut être obtenu après une ouverture de jonction.

Le Tableau V-9 présente les paramètres de deux cellules réalisées par implantation (une par faisceau d'ions et une par immersion plasma) avant et après une ouverture de jonction. L'ouverture de jonction a été réalisée par irradiation laser à 250 μm du bord de la cellule.

On remarque tout d'abord qu'aucun gain n'est apporté sur le rendement de conversion des cellules par l'ouverture de jonction. En effet, le léger gain obtenu sur le facteur de forme est annulé par une perte importante en densité de courant de court-circuit aboutissant à une perte en rendement de 0,2%_{abs} pour les deux types de cellule.

Les gains en facteur de forme semblent provenir ici de baisses des résistances séries, car aucune amélioration n'est observée sur le pseudo facteur de forme. D'autre part, le phénomène de chute de la densité de courant de court-circuit après une ouverture de jonction

est connu de l'état de l'art. Celui-ci provient de la réduction de la surface active de la cellule, il est d'autant plus important que l'ouverture est réalisée loin des bords [197].

Tableau V-9 : Évolution des paramètres de deux cellules après une ouverture de jonction.

Émetteur	Procédé	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]	PFF [%]	R_{shunt} [k Ω .cm ²]
BLII : P ⁺	Avant OJ [*]	640	36,9	80,3	19,0	82,7	14
	Après OJ [*]	640	36,4	80,6	18,8	82,6	12
PIII : PH ₃	Avant OJ [*]	643	37,9	78,2	19,1	82,2	19
	Après OJ [*]	643	37,6	78,3	18,9	82,2	33

*Étape d'ouverture de jonction.

Ces résultats confirment que l'étape d'ouverture de jonction n'est pas nécessaire sur les cellules réalisées par implantation. En effet, la faible évolution de la résistance parallèle après l'ouverture de jonction met en évidence l'absence de courants parasites sur les bords des cellules.

Enfin, ces résultats apportent une autre explication sur le gain en J_{sc} observé sur les cellules implantées par rapport à la référence par diffusion dans le Tableau V-7. Celui-ci provient également d'une surface active plus grande due à l'absence d'ouverture de jonction sur ces cellules.

I.3.4 Dégradation sous éclairement

Dans cette dernière partie, nous nous sommes intéressés à la dégradation de ces cellules sous éclairement. Ce phénomène, noté LID, a déjà été mentionné dans le chapitre I § II.1.4. Il correspond à une dégradation de la durée de vie de la base par la formation de complexes bore-oxygène [32]. Cette dégradation est une des principales limitations du rendement des cellules solaires réalisées sur des substrats de type p.

L'objectif de cette partie est de regarder l'influence de la variation du procédé sur ce phénomène. Pour cela trois types de cellules ont été étudiées, réalisées par chacun des trois procédés évoqués ci-dessus : le procédé de référence par diffusion « Diffusion » et les deux procédés par implantation « BLII » et « PIII » (les conditions de fabrication sont détaillées sur le Tableau V-6).

L'étude de la dégradation sous éclairement a été réalisée sur un banc développé au CEA INES dédié au suivi de l'évolution sous éclairement de la tension de circuit ouvert des cellules. Pour ce suivi, la cellule est placée sur une plaque chauffante et conductrice régulée à 50°C sous un éclairement de 0,5 SUN. La tension de circuit ouvert calculée par l'équipement correspond au V_{oc} mesuré à 25°C. Les variations de la température du socle sont prises en compte et corrigées tout au long de la mesure. Les résultats de l'évolution de la tension de circuit ouvert en fonction du temps sous cet éclairement sont présentés sur la Figure V-10.

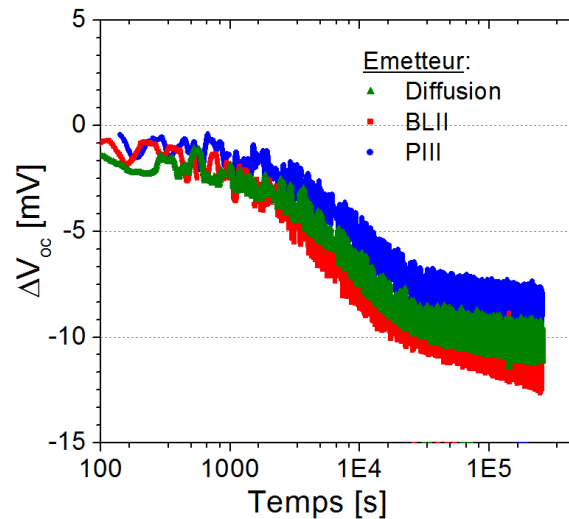


Figure V-10 : Variation de la tension de circuit ouvert en fonction de temps sous éclairage pour trois cellules correspondantes aux procédés détaillés dans le Tableau V-6.

La Figure V-10 fait apparaître une évolution similaire de la tension de circuit ouvert au cours du temps pour les trois procédés avec une perte en tension moyenne entre 7 et 9 mV. Même si l'amplitude de cette dégradation est connue pour dépendre fortement du type de plaquette utilisé ainsi que de leur concentration initiale en oxygène [33], on peut noter que l'ordre de grandeur est en accord avec la littérature qui mentionne des pertes proches des 5 mV [32].

Enfin, on peut conclure que l'ajout de l'étape d'implantation et du recuit thermique oxydant d'une heure à 840°C ainsi que le retrait de la diffusion gazeuse à partir de POCl_3 n'ont pas d'impact visible sur le phénomène de dégradation sous éclairage des plaquettes.

I.4 Bilan et voies d'amélioration

Dans cette section nous avons étudié la réalisation de cellules solaires standard de type p par implantation ionique. Deux techniques d'implantation ont été utilisées pour la réalisation de l'émetteur, l'implantation classique d'ions P^+ et l'implantation par immersion plasma à partir du PH_3 . Nous avons montré qu'un gain en rendement de 0,5 à 0,6%_{abs} peut être obtenu avec ces deux techniques par rapport au dopage standard par diffusion gazeuse tout en réduisant le procédé de fabrication d'une étape. Ce gain, en accord avec la littérature [198], a été expliqué à la fois par l'amélioration de la qualité de l'émetteur, l'ajout d'un oxyde thermique pour passiver la face avant et le retrait de l'ouverture de jonction. On peut également noter que le rendement moyen de 19,0% obtenu dans le cas de l'implantation par faisceau d'ions est au niveau de l'état de l'art actuel [146]. L'utilisation de l'immersion plasma pour atteindre un rendement similaire est par contre une première. Ce résultat est d'autant plus intéressant que cette technique est potentiellement moins coûteuse que l'implantation par faisceau d'ions [186].

Tous ces résultats ont été réalisés sur des plaquettes en silicium de type Cz. Le transfert de ce procédé sur d'autres substrats en silicium de type multicristallin ou monolike [199] reste à

étudier. Si l'effet getter est moins efficace avec le procédé par implantation qu'avec la diffusion POCl_3 , aucun impact n'a été détecté sur le rendement des cellules. Celui-ci sera par contre à étudier plus en détail lors de l'utilisation de matériaux de moins bonne qualité.

Plusieurs voies d'amélioration de ce procédé ont été identifiées au cours de cette thèse. La première consiste à réduire la dose d'implantation. En effet, l'étude en fonction de la dose d'implantation a permis de mettre en évidence que ce paramètre est un levier important pour continuer d'augmenter le V_{oc} et le J_{sc} des cellules. La réduction supplémentaire de la dose fait pour l'instant face à un problème d'augmentation de la résistance série due à une détérioration de la prise de contact par sérigraphie.

Pour éviter la détérioration du facteur de forme, une première solution consiste en la réalisation d'un émetteur sélectif. Cette voie a été étudiée dans la littérature avec l'utilisation de masquages in situ lors de l'implantation permettant d'implanter localement une plus forte dose de phosphore sous les futurs contacts métalliques [155]. Au cours de cette thèse, une autre voie de réalisation d'émetteurs sélectifs a été évaluée impliquant le recuit laser des émetteurs implantés. Le lecteur intéressé pourra se reporter à l'Annexe n°1 qui résume cette étude. Le choix de l'émetteur sélectif semble cependant de moins en moins attractif au fil des années avec un gain de plus en plus réduit du fait du développement de pâtes de sérigraphie permettant de contacter des émetteurs de résistances carrées supérieures à $100 \Omega/\square$ [59]. Une solution alternative à cet émetteur sélectif est d'utiliser d'autres techniques de métallisation telle que la métallisation à base de Nickel-Cuivre qui semble une alternative de plus en plus prometteuse [61].

Enfin, une autre voie d'amélioration des cellules solaires de type p mentionnée dans le chapitre I est l'intégration d'un BSF au bore afin de former une structure de type PERT. Les travaux qui ont été entrepris dans cette voie sont résumés dans [200] avec l'intégration d'un BSF dopé par implantation d'ions bore activé par recuit laser.

II. Application aux cellules solaires PERT de type n

Cette seconde partie s'intéresse à la réalisation de cellules solaires PERT de type n par implantation ionique. La structure de ces cellules, présentée sur la Figure I-8b, comprend deux zones dopées : un émetteur dopé au bore en face avant et un BSF dopé au phosphore en face arrière. L'avantage d'une telle structure par rapport au procédé standard de type p a été souligné dans le chapitre I § III.2. On retiendra l'absence de dégradations sous éclairement et un potentiel plus fort en durée de vie de la base grâce à l'utilisation des substrats de type n. Cependant, le principal inconvénient de cette structure réside dans le nombre important d'étapes nécessaires à sa fabrication lorsque le dopage est réalisé par diffusion gazeuse.

Nous proposons ici d'utiliser l'implantation ionique classique par faisceau d'ions pour la réalisation des deux zones dopées de la cellule dans le but de simplifier le procédé de fabrication. L'implantation ionique par immersion plasma n'a pas été testée en raison de la qualité électrique encore trop faible des émetteurs dopés au bore à partir du BF_3 (cf. Chapitre

IV § V.5). Deux procédés de fabrication ont été développés en parallèle au cours de cette thèse pour la réalisation de ces cellules. Alors que le premier utilise un seul recuit thermique pour activer les deux zones dopées, le second comprend deux recuits différents pour activer séparément l'émetteur dopé au bore et le BSF dopé au phosphore.

Pour ces deux procédés, il a été choisi d'utiliser des métallisations sous forme de grille afin de garder le caractère bifacial de la structure dans le but de profiter d'un rendement énergétique accru une fois les cellules intégrées en modules [62]. Également, la passivation à base d'alumine qui a montré de très bonnes propriétés sur l'émetteur bore dans le chapitre IV n'a pas été utilisée dans l'objectif de garder un procédé le plus simple possible.

Avant d'analyser les performances de ces cellules dans le § II.3 ainsi que les voies d'amélioration dans le § II.4, le procédé de fabrication ainsi que le détail de l'optimisation de l'émetteur dopé au bore et du BSF dopé au phosphore sont présentés dans les deux premières parties.

II.1 Procédés de fabrication

Les cellules ont été réalisées sur des substrats en silicium Cz de type n, de taille 156 PSQ (239 cm^2) et de résistivité comprise entre 3 et $4 \Omega \cdot \text{cm}$. Les deux procédés développés dans cette partie sont présentés sur la Figure V-11. Ils commencent tous deux par la texturation des plaquettes, réduisant l'épaisseur de celles-ci à $190 \mu\text{m}$, suivie de l'implantation des ions B^+ en face avant.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, la réalisation d'émetteurs dopés au bore avec une dose d'implantation suffisante pour obtenir une résistance carrée inférieure à $100 \Omega/\square$ nécessite un recuit thermique d'activation avec une température d'au moins 1050°C pour atteindre de faibles densités de courant de saturation. Cette température a donc été gardée pour l'activation des émetteurs de ces cellules PERT de type n. Le temps du recuit a par contre été réduit à 5 min afin de limiter les risques de dégradation de la durée de vie de la base évoquée dans le chapitre IV.

Le premier procédé appelé « co-recuit » utilise ce même recuit thermique de 5 min à 1050°C pour activer le BSF implanté au phosphore. Cette solution permet de simplifier au maximum le procédé de fabrication. Elle implique cependant la formation d'un BSF fortement diffusé comme nous le verrons dans le § II.2.2.

Une seconde solution, correspondant au procédé nommé « recuits séparés » sur la Figure V-11, ajoute au cas précédent un second recuit thermique entre les deux étapes d'implantation. L'implantation des ions B^+ est ainsi suivie d'un recuit thermique de 5 min à 1050°C , identique à celui utilisé dans le procédé par co-recuit. Une fois ce recuit réalisé, les ions P^+ sont implantés en face arrière et activés par un second recuit thermique d'une heure à 840°C . Ce procédé permet d'utiliser une température d'activation plus basse pour l'activation du phosphore et ainsi obtenir un profil de BSF plus proche de la référence par diffusion (cf. § II.2.2).

Le choix des empilements de passivation déposés en face avant et en face arrière s'est fait en fonction des résultats du chapitre IV. Le type de passivation choisi pour la face avant est l'empilement « wet-SiO₂ + SiN_x ». Cet empilement a en effet permis d'atteindre un potentiel en tension de circuit ouvert implicite proche de l'alumine sur l'émetteur dopé au bore pour une épaisseur de SiO₂ de 11 nm (cf. Figure IV-50).

Dans le cas du procédé « co-recuit » ce même empilement est utilisé pour passiver le BSF dopé au phosphore ce qui permet de réaliser l'oxydation par voie humide de 45 min à 720°C simultanément sur les deux faces de la plaquette. Cette oxydation est alors suivie du dépôt des couches de SiN_x en face avant et en face arrière. Tandis que pour le procédé « recuits séparés », l'empilement de type « SiN_x + wet-SiO₂ » a été utilisé sur le BSF. Le dépôt de la couche de SiN_x est ainsi réalisé en face arrière avant l'étape d'oxydation dans le but d'éviter une consommation trop importante du BSF activé à 840°C pendant l'étape d'oxydation par voie humide (cf. Figure IV-13).

L'avantage de l'utilisation de ces deux types de passivation sur le BSF est qu'elles ont permis d'atteindre les meilleurs niveaux de passivation sur les régions dopées au phosphore dans le chapitre IV et qu'aucune dégradation de la durée de vie de la base n'a été observée lors de leurs utilisations.

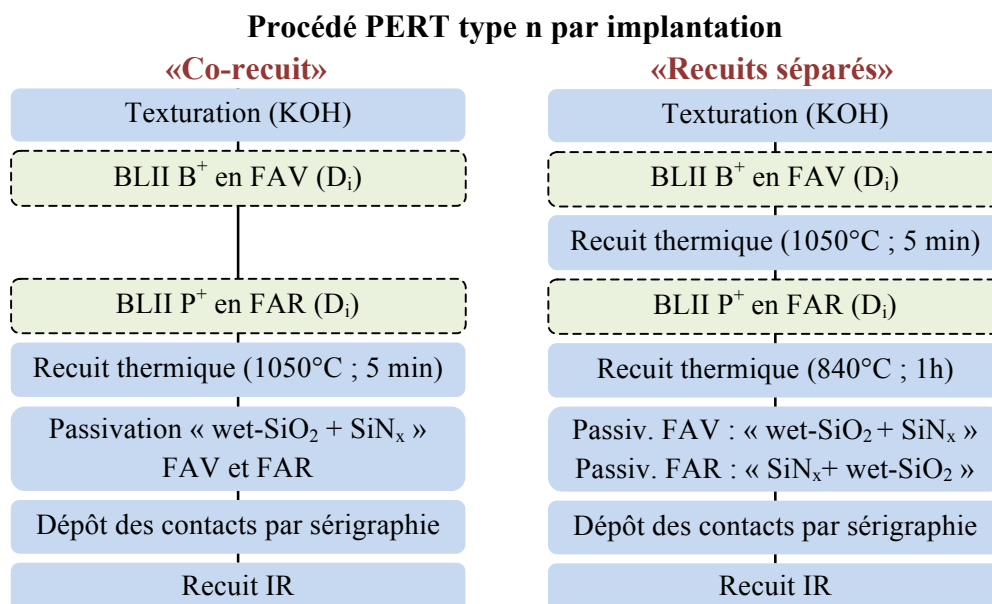


Figure V-11 : Procédé de fabrication des cellules solaires PERT de type n dopées par implantation ²³. Les étapes en pointillées représentent les étapes qui ont été optimisées dans le § II.2.

Une fois la passivation des deux faces réalisée, la fin des deux procédés est identique. Deux grilles de métallisation sont déposées par sérigraphie en utilisant une pâte à base d'Al/Ag en face avant et une pâte à base d'argent en face arrière. Le recuit IR a ensuite été réalisé pour que les pâtes puissent traverser les couches diélectriques et ainsi assurer une

²³ Un nettoyage des plaquettes à base d'acide fluorhydrique a également été ajouté avant les recuits thermiques à 1050°C en raison du transfert des plaques hors de la salle blanche pour l'étape d'implantation.

bonne prise de contact.

Comme pour le procédé standard de type p, la température de ce recuit IR a été optimisée pour maximiser le facteur de forme et l'épaisseur des couches de SiN_x a été ajustée pour minimiser la réflectivité effective.

Enfin pour les deux procédés les doses d'implantation d'ions bore notée $D_i(\text{B}^+)$ et d'ions phosphore notée $D_i(\text{P}^+)$ seront précisées dans chaque étude. Leurs influences sur les performances des cellules solaires sont étudiées dans la partie II.2.

II.2 Développement et optimisation

Un des avantages de la réalisation du dopage par implantation ionique est de pouvoir contrôler le profil de concentration en dopants. Cette partie vise à étudier l'impact de la variation du profil de l'émetteur et du BSF sur les performances des cellules PERT de type n. Les deux leviers de variation du profil étudiés dans cette section sont la dose d'implantation et la température du recuit d'activation pour le BSF. Les variations de l'émetteur et du BSF sont étudiées séparément dans les deux sous-parties qui suivent.

II.2.1 Optimisation de l'émetteur dopé au bore

Avant de regarder l'influence de la variation de la dose d'implantation, il convient de vérifier l'uniformité du dopage réalisé par l'implantation classique d'ions B^+ sur les plaquettes de 239 cm^2 . Pour cela, l'émetteur dopé par implantation a été comparé à l'émetteur de référence utilisé à l'INES formé par une diffusion gazeuse à partir du BCl_3 . Pour cette comparaison, l'émetteur implanté a été réalisé avec une dose d'implantation de $2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ et un recuit thermique de 5 min à 1050°C .

La Figure V-12 présente les profils ECV de ces deux émetteurs et le Tableau V-10 les résultats de la mesure de la résistance carrée et du calcul de la non-uniformité, ϵ , définie par la Relation (V-1).

Tableau V-10 : Résistances carrées et non-uniformités de deux émetteurs dopés au bore.

Technique de dopage	Conditions d'implantation	Conditions de recuit	$R_{\text{sheet_moyen}}^*$ [Ω/\square]	$\epsilon_{\text{moyen}}^*$ [%]
Diffusion : BCl_3	-	-	71,6	1,2
BLII : B^+	$D_i = 2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$	(1050°C ; 5 min)	88,2	0,9

*Moyenne sur 5 plaques avec 81 points de mesure par plaque.

On remarque tout d'abord une différence importante entre les deux profils ECV avec un émetteur beaucoup moins concentré, mais plus profond dans le cas de l'implantation ionique. Cette différence se retrouve dans la mesure de la résistance carrée avec une résistance carrée plus élevée sur l'émetteur implanté de $88,2 \Omega/\square$ contre $71,6 \Omega/\square$ avec la diffusion gazeuse.

En ce qui concerne l'uniformité de ces dopages, on relève sur le Tableau V-10 des non-uniformités très basses sur les deux types d'émetteur. Ces non-uniformités bien inférieures à

3% sont tout à fait compatibles pour la réalisation des cellules [188].

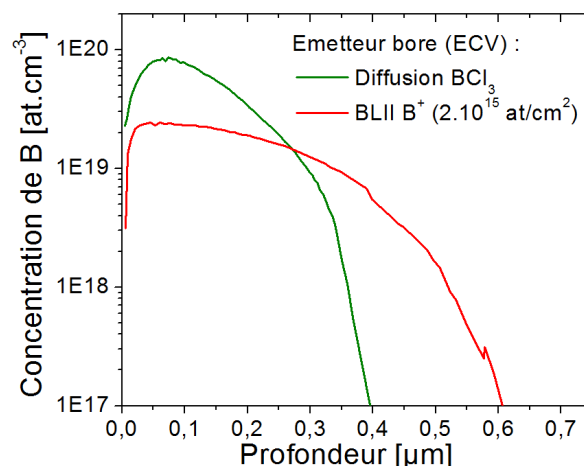


Figure V-12 : Profils ECV des émetteurs dopés au bore par diffusion gazeuse à partir du BCl_3 et par implantation classique ($T_{\text{recuit}}=1050^\circ\text{C}$ et $t_{\text{rec}}=5$ min).

Dans un second temps nous avons étudié l'impact de la dose d'implantation d'ions bore sur le fonctionnement des cellules. Des cellules solaires PERT de type n ont été réalisées dans ce but selon le procédé « recuits séparés » présenté sur la Figure V-11. Un BSF identique a été réalisé sur toutes les cellules par l'implantation d'ions phosphore avec une dose de $3,5 \cdot 10^{15}$ at/cm² suivie d'un recuit thermique d'une heure à 840°C . En face avant, les atomes de bore ont été implantés avec une dose variable ($1,8 \cdot 10^{15}$, $2,0 \cdot 10^{15}$ et $2,5 \cdot 10^{15}$ at/cm²) et activés par un recuit thermique de 5 min à 1050°C .

L'influence de la dose d'implantation d'ions bore sur la qualité de la prise de contact a tout d'abord été étudiée. Le Tableau V-11 présente les résistivités spécifiques de contact mesurées sur les différents émetteurs (notées $\rho_{c_émetteur}$) en comparaison de la résistivité obtenue sur l'émetteur de référence dopé par diffusion gazeuse à partir du BCl_3 .

En dépit d'une concentration en surface beaucoup plus faible sur le profil ECV de l'émetteur par implantation par rapport au profil de diffusion BCl_3 (cf. Figure V-12), des résistivités spécifiques de contact similaires ont été obtenues sur ces deux émetteurs. On peut noter que les trois doses d'implantation d'ions bore testées dans cette étude conduisent toutes à une bonne qualité de prise de contact avec des résistivités inférieures à $7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

En outre, on remarque une diminution de cette résistivité avec l'augmentation de la dose d'implantation. Cette évolution est en accord avec les études réalisées sur le dopage au phosphore qui montrent une amélioration de la prise de contact pour une augmentation de la concentration de surface en dopant [190]. En effet, des travaux extérieurs ont montré que l'augmentation de la dose d'implantation d'ions B^+ conduit après l'activation du bore à une augmentation de la concentration en surface de l'émetteur [153] [201].

Tableau V-11 : Variation de la résistivité spécifique du contact en fonction du type d'émetteur (Cellules implantées réalisées pour un procédé recuits séparés avec $D_i(B^+)$ variable et $D_i(P^+)=3,5.10^{15}$ at/cm²).

Émetteur	$D_i(B^+)$ [at/cm ²]	ρ_c émetteur [m Ω .cm ²]
Diffusion : BCl ₃ [202]	-	$4,6 \pm 1,0$
BLII : B ⁺	$1,8.10^{15}$	$5,5 \pm 1,0$
	$2,0.10^{15}$	$5,0 \pm 1,3$
	$2,5.10^{15}$	$3,5 \pm 0,4$

L'impact de la dose d'implantation d'ions B⁺ sur les performances des cellules solaires a ensuite été étudié. Les Figure V-13 et Figure V-14 présentent l'évolution du facteur de forme et du courant de court-circuit déduits de la caractéristique I(V) sous illumination des cellules finies ainsi que la variation de la résistance carrée de l'émetteur en fonction de la dose d'implantation en bore. Enfin, la Figure V-14 présente également la tension de circuit ouvert implicite de ces cellules mesurées par la technique QSSPC avant l'étape de métallisation. Ce $V_{oc_implicite}$ mesuré sur une structure de type p⁺/n/n⁺ prend en compte à la fois la qualité de l'émetteur et du BSF. Il permet d'estimer une valeur du V_{oc} final des cellules qui n'est pas impactée par la contamination apportée par l'étape de métallisation.

La diminution du facteur de forme des cellules observée lors de la baisse de la dose d'implantation est cohérente avec l'augmentation simultanée de la résistance carrée de l'émetteur ainsi qu'avec la variation de la résistivité du contact étudiée sur le Tableau V-11. Les pertes en facteur de forme sont cependant modérées (inférieures à 0,3%). Une solution envisageable pour faire face à ces pertes résistives est l'optimisation du motif de la grille de métallisation avec par exemple un rapprochement des lignes lors d'une augmentation de la résistance carrée [195].

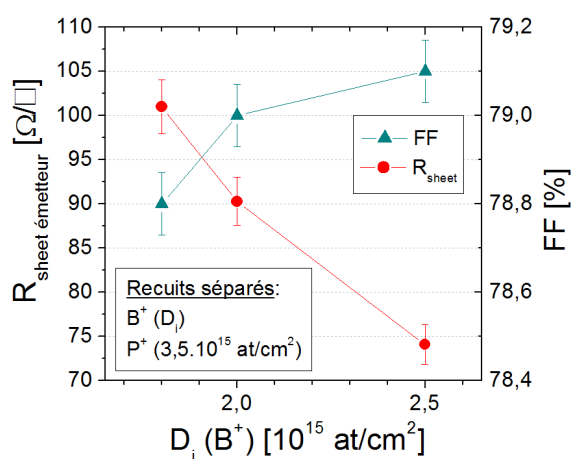


Figure V-13 : Évolution de la résistance carrée de l'émetteur et du facteur de forme des cellules PERT de type n en fonction de la dose d'implantation d'ions B⁺ (moyenne sur 5 cellules).

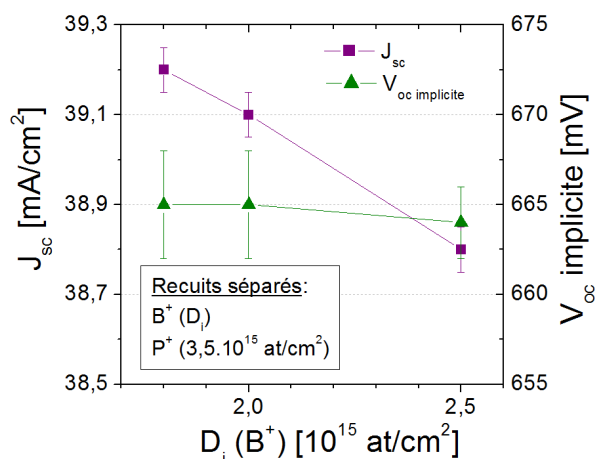


Figure V-14 : Évolution de la densité de courant de court-circuit et de la tension de circuit ouvert implicite en fonction de la dose d'implantation d'ions B⁺ (moyenne sur 5 cellules).

La variation de la dose d'ions bore a également un impact significatif sur la densité de courant de court-circuit. On observe ainsi une augmentation du J_{sc} lors de la réduction de la dose, avec un gain de $0,4 \text{ mA/cm}^2$ entre la dose la plus forte et la dose la plus faible. Cette amélioration est en accord avec la baisse du J_{0e} de ces émetteurs également observée pour une réduction de la dose d'implantation (cf. Figure IV-56).

Alors qu'on pourrait s'attendre à retrouver cette amélioration sur la tension de circuit ouvert implicite, peu d'évolution ont été mesurées sur ce paramètre qui est resté proche des 665 mV pour les trois doses testées. De même, la tension de circuit ouvert mesurée sur les cellules est restée constante et égale à 650 mV. On mettra en évidence dans la partie suivante que ces tensions sont effectivement plutôt limitées par la face arrière des cellules (cf. II.2.2).

Même si cette étude a été réalisée dans le cas d'un procédé par recuits séparés, une évolution similaire de ces paramètres a été observée en fonction de la dose de bore sur des cellules solaires réalisées par le procédé « co-recuit ». L'optimisation de l'émetteur a ainsi été identique pour les deux procédés consistant à trouver un compromis entre les pertes par résistances séries et la réduction de la densité de courant de court-circuit.

II.2.2 Optimisation du BSF dopé au phosphore

Cette partie vise à étudier l'impact de la variation de la dose d'implantation d'ions phosphore sur les performances des cellules PERT de type n pour les deux procédés de fabrication (par co-recuit et par recuits séparés).

Dans ce but, des cellules ont été réalisées suivant les protocoles présentés sur la Figure V-11. Le BSF du procédé par co-recuit a ainsi été activé pendant 5 min à 1050°C , en même temps que le bore, et passivé par un empilement de type « wet-SiO₂ + SiN_x », tandis que le BSF du procédé par recuits séparés a été activé par un recuit thermique d'une heure à 840°C avec une passivation de type « SiN_x + wet-SiO₂ ». Les différentes doses d'implantation d'ions phosphore testées dans cette étude sont détaillées dans le Tableau V-12.

Cinq BSF différents ont été comparés dans cette étude, notés de A à E, avec le test de trois doses d'implantation différentes pour le procédé par co-recuit et de deux doses pour le procédé par recuits séparés. On peut également noter que les deux procédés ont été réalisés pour une dose d'implantation d'ions B⁺ légèrement différente en raison de l'utilisation de ces résultats pour seconde étude non présentée ici. Il faudra donc tenir compte pour l'interprétation de ces résultats de l'impact de la variation de l'émetteur que nous avons étudié dans la section précédente.

Les résistances carrées des différents BSF sont reportées sur le Tableau V-12. Celles-ci ont été mesurées sur des substrats de type p afin de ne pas être impactées par la résistivité du volume lors de la mesure. Les profils ECV des BSF B à E sont montrés sur la Figure V-15. La Figure V-18 présente la tension de circuit ouvert implicite de ces cellules mesurée par QSSPC avant l'étape de métallisation et la Figure V-16 la résistivité spécifique de contact obtenue sur les différents BSF (notée $\rho_c \text{ BSF}$) après l'étape de recuit IR. Enfin les Figure V-17 et Figure

V-19 présentent l'évolution du facteur de forme et de la tension de circuit ouvert des cellules extraits de la caractéristique $I(V)$ sous illumination.

Tableau V-12 : Détail des doses d'implantation utilisées dans cette étude et résistances carrées des différents BSF correspondants.

Procédé	Conditions d'activation du BSF	$D_i (B^+)$ [at/cm ²]	$D_i (P^+)$ [at/cm ²]	$R_{sheet\ BSF}$ [Ω/\square]	Notation des BSF
Co-recuit	5 min à 1050°C	2.10^{15}	$2,8.10^{15} *$	51,0	A
			$3,5.10^{15}$	41,0	B
			$5,0.10^{15}$	28,1	C
Recuits séparés	1h à 840°C	$1,8.10^{15}$	$2,8.10^{15}$	77,4	D
			$3,5.10^{15}$	61,2	E

*Incertitude sur cette dose en raison d'une gravure de la zone implantée lors d'une erreur de procédé (réalisation d'un nettoyage supplémentaire après implantation). Incertitude reportée sur les résultats présentés sur les Figure V-15, Figure V-16, Figure V-17 et Figure V-18.

Avant de nous concentrer sur les performances des cellules, nous prenons ici le temps de comparer les profils de ces différents BSF. On remarque tout d'abord sur la Figure V-15 que l'utilisation des deux procédés de fabrication nous permet de comparer des profils de BSF très différents.

On retrouve pour les BSF D et E un profil de concentration en phosphore proche de celui de la diffusion $POCl_3$ (cf. Figure V-9) et de celui utilisé pour la réalisation de l'émetteur dopé au phosphore dans la première partie de ce chapitre. Ces BSF sont en effet réalisés avec un recuit thermique identique d'une heure à 840°C. Les BSF B et C sont par contre moins concentrés en surface et plus profonds du fait de l'utilisation d'un recuit thermique de 5 min à 1050°C pour leur activation. On peut noter que ces profils correspondent à des résistances carrées plus faibles du fait de la redistribution du phosphore en profondeur (cf. chapitre IV § I.1.2). Enfin, la baisse en concentration des profils ECV observée pour une réduction de la dose d'implantation est cohérente avec les études réalisées dans le chapitre IV.

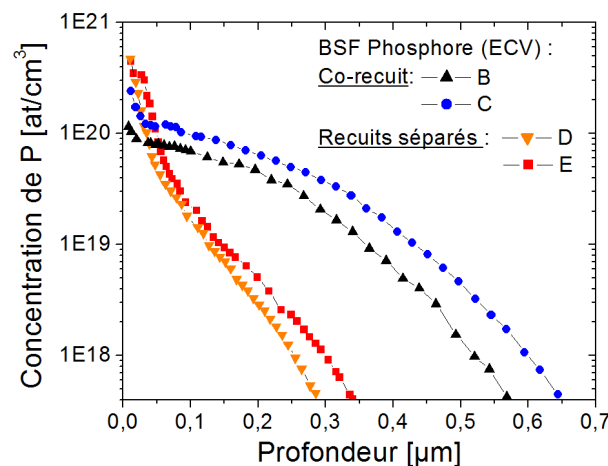


Figure V-15 : Variation des profils ECV du BSF dopé au phosphore en fonction du recuit thermique et de la dose d'implantation.

La qualité de la prise de contact sur ces différents profils est illustrée sur la Figure V-16. On observe comme pour l'émetteur dopé au bore une augmentation de la résistivité spécifique de contact pour les plus faibles doses d'implantation. Cette augmentation est d'autant plus marquée pour le procédé par co-recuit où l'utilisation d'une dose inférieure à 3.10^{15} at/cm² augmente considérablement la résistivité de contact qui dépasse alors 15 mΩ.cm². Le fait que ce procédé soit plus sensible à la prise de contact est en bon accord avec les profils des BSF qui sont, pour une même dose d'implantation, moins concentrés en surface pour le procédé « co-recuit » que pour le procédé « recuits séparés ».

D'autre part on remarque une diminution du facteur de forme avec la réduction de la dose d'implantation du BSF. Cette diminution est principalement provoquée par une augmentation de la résistivité spécifique de contact observée sur la Figure V-16, mais également par l'augmentation de la résistance carrée des émetteurs (cf. Tableau V-12).

La mesure du facteur de forme fait également apparaître une différence importante entre les deux procédés de fabrication. Cette différence n'est pas expliquée par un problème de qualité de prise de contact sur le BSF. En effet, pour la dose de $3,5.10^{15}$ at/cm², la résistivité spécifique de contact est similaire pour les deux procédés (inférieure à 7 mΩ/cm²) alors que l'écart en facteur de forme est toujours présent. On peut se poser la question de l'influence de la face avant sur cette différence de facteur de forme. Or dans cette étude, la dose d'implantation d'ions B⁺ utilisée est plus forte pour le procédé par co-recuit ce qui réduit normalement les pertes en FF (cf. § II.2.1) et n'explique pas la différence observée.

Cet écart fera l'objet d'une discussion plus détaillée dans le § II.3.3. On peut déjà retenir ici qu'il n'est pas lié à une variation de la résistance carrée du BSF qui est avantageuse pour le procédé par co-recuit (cf. résistances carrées plus faibles dans le Tableau V-12) et qu'il est présent quelle que soit la dose d'implantation testée pour la réalisation du BSF.

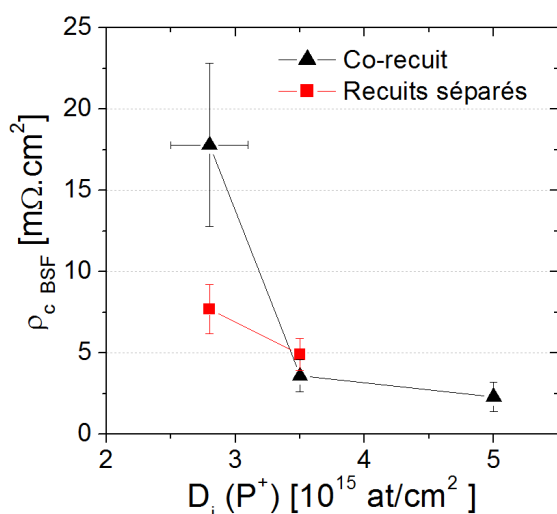


Figure V-16 : Évolution de la résistivité spécifique de contact mesurée sur le BSF dopé au phosphore en fonction du recuit thermique et de la dose d'implantation.

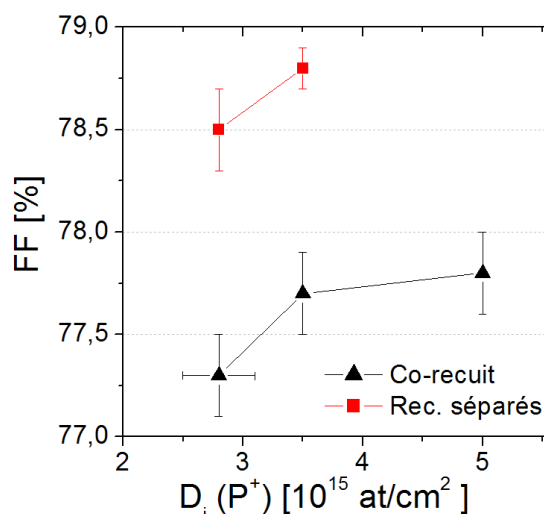


Figure V-17 : Évolution du facteur de forme des cellules PERT de type n en fonction du type de procédé et de la dose d'implantation d'ions phosphore (moyenne sur 5 cellules).

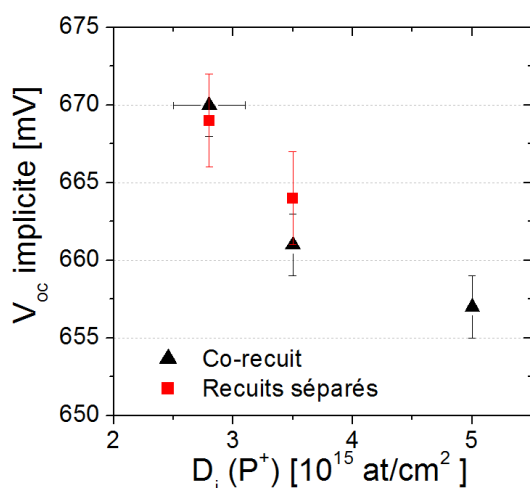


Figure V-18 : Évolution de la tension de circuit ouvert implicite en fonction du type de procédé et de la dose d'implantation d'ions phosphore (moyenne sur 5 précurseurs cellules).

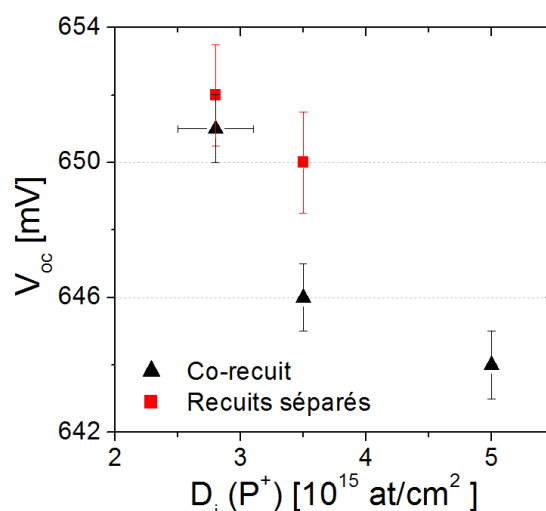


Figure V-19 : Évolution de la tension de circuit ouvert des cellules PERT de type n en fonction du type de procédé et de la dose d'implantation d'ions phosphore (moyenne sur 5 cellules).

Les Figure V-18 et Figure V-19 illustrent les variations de la tension de circuit ouvert implicite et du V_{oc} mesuré sur les cellules finies en fonction de la dose d'implantation d'ions P^+ . On remarque tout d'abord une forte amélioration de ces deux paramètres (proche de 10 mV pour le procédé par co-recuit) avec la réduction de la dose d'implantation. Ainsi pour les deux procédés, le $V_{oc_implicite}$ atteint les 670 mV pour la plus faible dose testée et le V_{oc} dépasse 650 mV. La modification de la dose d'implantation en face avant ayant peu d'impact sur ces deux paramètres (cf. § II.2.1), leur variation est uniquement liée à une modification de la qualité électrique du BSF. Ces tendances sont donc expliquées par les résultats du chapitre IV qui ont montré une amélioration de la qualité électrique du BSF (J_{0BSF} et $V_{oc_implicite}$) avec la réduction de la dose d'implantation due à une baisse des recombinaisons Auger sur les profils moins concentrés en phosphore.

On remarque également sur les résultats du $V_{oc_implicite}$ que le potentiel en tension est similaire entre les deux procédés de fabrication pour une même dose d'implantation d'ions P^+ . Ceci confirme que la variation de l'empilement de passivation entre le BSF réalisé par co-recuit et celui par recuits séparés, et le changement de la température d'activation entre 840°C et 1050°C n'ont pas ou peu d'impact sur la qualité électrique du BSF.

Pour conclure, le V_{oc} de ces cellules PERT de type n par implantation est fortement impacté par la dose d'implantation utilisée pour la formation du BSF. Une réduction de celle-ci permet de dépasser 650 mV pour les deux procédés de fabrication. D'autre part la réduction de cette dose d'ions P^+ réduit le facteur de forme des cellules. L'optimisation de cette dose a donc consisté à trouver le compromis entre les gains en V_{oc} et les pertes en FF pour maximiser le rendement de conversion.

Cette optimisation non montrée ici a conduit au choix d'une dose de $2,8 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ dans le cas du procédé co-recuit (le fort gain en V_{oc} , +5 mV, par rapport à une dose de $3,5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ permettant de compenser les pertes en FF) et à une dose de $3,5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ dans le cas du

procédé par recuits séparés (le gain en V_{oc} de 2 mV pour une réduction de la dose à $2,8.10^{15}$ at/cm² n'étant pas suffisant pour compenser les pertes en FF).

II.3 Performance des cellules PERT de type n réalisées par implantation

II.3.1 Fabrication des cellules

L'objectif de cette partie est tout d'abord de comparer les performances des cellules PERT de type n réalisées par implantation ionique à celles réalisées par le procédé de référence de l'INES par diffusion gazeuse ²⁴. Le but est également de comparer les performances des deux procédés développés au cours de cette thèse (le procédé par co-recuit et le procédé par recuits séparés) notamment dans l'objectif de comprendre l'écart en facteur de forme observé sur la Figure V-17. Des cellules ont ainsi été réalisées sur des substrats Cz de format 156PSQ selon les deux procédés présentés sur la Figure V-11 en incluant les optimisations de l'émetteur et du BSF mentionnées dans les parties précédentes. Le motif de grille a également été adapté afin de limiter les pertes par résistance série.

Les conditions d'implantation optimales obtenues pour les deux procédés par implantation sont rappelées dans le Tableau V-13. On peut noter qu'un émetteur identique a été réalisé sur les deux procédés avec l'utilisation d'une implantation d'ions B⁺ de 2.10^{15} at/cm². En face arrière les BSF A ($D_i(P^+)=2,8.10^{15}$ at/cm²) et E ($D_i(P^+)=3,5.10^{15}$ at/cm²) ont respectivement été utilisés pour le procédé par co-recuit et pour le procédé par recuits séparés.

Dans la suite les notations de « procédé co-recuit » et de « procédé recuits séparés » feront référence aux cellules réalisées avec ces conditions d'implantation (conditions détaillées dans le Tableau V-13).

Tableau V-13 : Détail des doses d'implantation utilisées pour la fabrication des cellules et rappel des conditions d'activation et de passivation des BSF pour chaque procédé.

Procédé	$D_i(B^+)$ [at/cm ²]	$D_i(P^+)$ [at/cm ²]	Conditions d'activation du BSF	Type de passivation du BSF
Co-recuit	2.10^{15}	$2,8.10^{15}$ *	5 min à 1050°C	« wet-SiO ₂ + SiN _x »
Recuits séparés	2.10^{15}	$3,5.10^{15}$	1h à 840°C	« SiN _x + wet-SiO ₂ »

*Incertitude sur cette dose en raison d'une gravure de la zone implantée lors d'une erreur de procédé (réalisation d'un nettoyage supplémentaire après implantation).

II.3.2 Comparaison des différents procédés

Le Tableau V-14 présente les paramètres extraits des caractéristiques I(V) sous éclairage obtenus pour les deux procédés par implantation en parallèle des performances du procédé de référence par diffusion gazeuse. La tension de circuit ouvert implicite mesurée par QSSPC avant l'étape de sérigraphie est également représentée pour les deux procédés par implantation.

²⁴ Le procédé par diffusion est détaillé sur la Figure II-22.

On constate sur les résultats que le procédé recuits séparés permet d'obtenir un gain de 0,2%_{abs} par rapport au procédé de référence par diffusion ainsi qu'un gain de 0,5%_{abs} par rapport au procédé co-recuit.

Tableau V-14 : Caractéristiques I(V) sous illumination et V_{oc} implicite pour les trois procédés de fabrication des cellules PERT de type n (Moyenne sur 5 cellules).

Procédé	$V_{oc_implicite}$ [mV]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
Diffusion [203]	-	647	38,9	79,5	20,0
Co-recuit	670 ± 1	651 ± 1	39,1 ± 0,1	77,3 ± 0,2	19,7 ± 0,1
Recuits séparés	667 ± 1	652 ± 1	39,1 ± 0,1	79,1 ± 0,2	20,2 ± 0,1

On remarque ensuite des valeurs de tension de circuit ouvert et de courant de court-circuit identiques pour les deux procédés par implantation. La différence en rendement provient uniquement d'un écart important sur le facteur de forme des cellules. Les résultats montrent également que pour ces conditions d'implantation une tension de circuit ouvert implicite plus élevée est obtenue pour le procédé co-recuit, qui subit ensuite une perte en tension plus importante après la métallisation ($\Delta V_{oc} = -19$ mV contre -15 mV pour le procédé recuits séparés).

Enfin on peut également noter que la différence de FF observée entre le procédé recuit séparés du Tableau V-14 et les résultats de la Figure V-17 provient de l'utilisation d'une dose d'implantation plus élevée en face avant pour la réalisation de ces cellules ($D_i(B^+) = 2 \cdot 10^{15}$ at/cm²) que dans l'étude du § II.2.2 ($D_i(B^+) = 1,8 \cdot 10^{15}$ at/cm²).

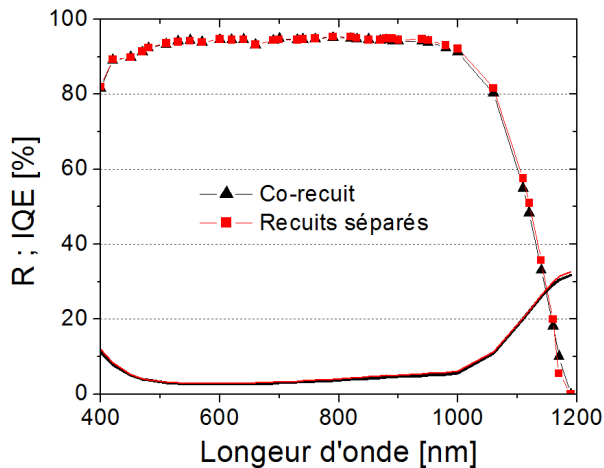


Figure V-20 : Courbes d'IQE et de réflectivité des cellules PERT de type n par implantation en fonction du procédé de fabrication.

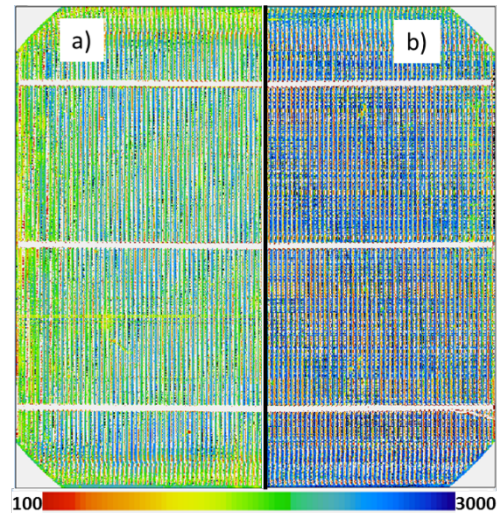


Figure V-21 : Cartographies LBIC en μm de $\frac{1}{2}$ cellules PERT de type n réalisées par le procédé a) co-recuit (avec $L_{diff} = 1800 \mu\text{m}$) et b) recuits séparés (avec $L_{diff} = 2000 \mu\text{m}$).

Avant de revenir sur l'origine de la chute en facteur de forme observée pour le procédé co-recuit discutée dans le § II.3.3, deux autres caractérisations de ces cellules sont détaillées ci-dessus. Tout d'abord les courbes IQE ont été réalisées entre 400 et 1200 nm sur des cellules

réalisées par les procédés co-recuit et recuits séparés. Les résultats sont présentés sur la Figure V-20. On remarque une réponse identique pour les deux cellules en accord avec la variation des paramètres J_{sc} et V_{oc} . La réponse similaire à forte longueur d'onde confirme la formation de BSF de qualités équivalentes pour les deux procédés.

La Figure V-21 présente ensuite les résultats des cartographies de longueurs de diffusion, L_{diff} , réalisées sur la meilleure cellule de chacun des deux procédés. Ces cartographies font apparaître une longueur de diffusion moyenne de 1800 μm pour le procédé co-recuit et de 2000 μm pour le procédé recuits séparés. Ces longueurs de diffusion étant bien supérieures à l'épaisseur des plaquettes (190 μm) la faible différence entre les deux mesures n'a pas d'impact sur les performances des cellules. Ces résultats valident également l'absence de dégradation importante de la durée de vie de la base sur ces cellules.

II.3.3 Limitation du facteur de forme

Le facteur de forme est, comme nous l'avons vu jusqu'à présent, impacté à la fois par la résistance série globale de la cellule ainsi que par la résistance parallèle lorsque celle-ci est trop faible. On peut rappeler ici que le facteur de forme est également limité par tous les courants de recombinaison des porteurs minoritaires se produisant dans la cellule [204]. Ces recombinaisons sont caractérisées dans le modèle à deux diodes par les densités de courant de saturation J_{01} et J_{02} . Le J_{01} décrit les recombinaisons ayant lieu principalement dans la base et aux surfaces. Le J_{02} est le plus communément attribué aux recombinaisons SRH se produisant dans la zone de charge d'espace [205], mais peut également provenir de recombinaisons présentes au bord des plaquettes ou de recombinaisons localisées dans des zones à fortes densités de défauts [206].

Afin d'analyser l'origine de la perte de 1,8%_{abs} mesurée sur le FF pour le procédé co-recuit par rapport au procédé recuits séparés (cf. Tableau V-14), les différents paramètres influant sur le facteur de forme mentionnés ci-dessus ont été évalués par les techniques présentées dans le chapitre III § II.2. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau V-15 ci-dessous.

Tableau V-15 : Influence du type de procédé sur les paramètres issus des courbes Pseudo-I(V) et I(V) sous obscurité et de la mesure de la résistivité spécifique de contact (moyenne sur 5 cellules).

Procédé	R_s [$\Omega.cm^2$]	ρ_c BSF [$m\Omega.cm^2$]	PFF [%]	R_{shunt} [$k\Omega.cm^2$]	J_{01} [fA/cm ²]	J_{02} [nA/cm ²]
Co-recuit	$0,8 \pm 0,1$	$17,8 \pm 5,0$	$81,9 \pm 0,2$	140 ± 30	460 ± 20	19 ± 3
Recuits séparés	$0,6 \pm 0,1$	$4,8 \pm 1,0$	$83,5 \pm 0,2$	170 ± 40	470 ± 20	2 ± 1

L'augmentation de la résistance série, R_s , mesurée sur le procédé co-recuit par rapport au procédé recuits séparés explique déjà en partie la baisse du facteur de forme. Cette augmentation semble principalement provoquée par une augmentation de la résistivité spécifique de contact sur le BSF co-recuit qui atteint 17,8 $m\Omega.cm^2$. Comme nous l'avons vu lors de l'optimisation du BSF dans le § II.2.2, cette valeur élevée de ρ_c BSF provient de l'utilisation d'une faible dose d'implantation en phosphore de $2,8.10^{15}$ at/cm² avec le procédé co-recuit. L'utilisation de cette faible dose correspond à un facteur de forme plus faible,

d'environ 0,4%_{abs}, par rapport à une dose permettant une bonne prise de contact (cf. Figure V-17).

Ainsi l'augmentation de $\rho_{c\ BSF}$ est en partie responsable de la baisse en facteur de forme mais n'explique pas l'ensemble des pertes en FF qui s'élèvent à -1,8%_{abs}, d'autres paramètres semblent également limiter ce facteur de forme. L'origine de ces pertes supplémentaires ne semble pas liée à la dose d'implantation utilisée en face arrière car cet écart en FF entre les deux procédés est retrouvé sur la Figure V-17 quelles que soient les doses d'implantation d'ions P^+ utilisées pour la réalisation du BSF. De plus, les émetteurs étant identiques pour les procédés co-recuit et recuits séparés, ces pertes ne semblent pas venir de la face avant.

La mesure du pseudo facteur de forme, non impacté par les résistances séries, confirme que d'autres paramètres limitent le FF des cellules réalisées par le procédé co-recuit. En effet, une dégradation similaire à celle du facteur de forme est mesurée sur ce paramètre avec une baisse de 1,6%_{abs} par rapport au procédé recuits séparés. La comparaison des résistances parallèles, R_{shunt} , et des densités de courant de saturation J_{01} et J_{02} met en évidence que la variation du paramètre J_{02} est majoritairement responsable de la perte en pseudo facteur de forme.

Afin de comprendre l'origine de l'augmentation de la densité de courant de saturation de la seconde diode, J_{02} , observée sur le procédé co-recuit, nous nous sommes basés sur les différences existantes entre les deux procédés de fabrication. Celles-ci comprennent notamment l'ajout d'un second recuit thermique pour le procédé recuits séparés : l'activation du phosphore est réalisée séparément du bore, et à une température plus faible. Au vu de l'évolution des profils de BSF observé sur la Figure V-15, ces différences mènent à la formation d'un BSF dopé au phosphore plus concentré et moins profond que dans le cas d'un procédé par co-recuit. De plus, le type de passivation utilisé sur le BSF est également différent.

Dans le but de réduire le nombre d'hypothèses sur l'origine de la différence en J_{02} , des cellules solaires PERT de type n ont été réalisées par implantation selon le procédé par recuits séparés en utilisant deux fois le recuit thermique d'activation de 5 min à 1050°C. Ainsi les atomes de bore ont été implantés avec une dose de 2.10^{15} at/cm² puis activés par un premier recuit de 5 min à 1050°C puis le phosphore a été implanté avec une dose de $3,5.10^{15}$ at/cm² et activé par un second recuit thermique de 5 min à 1050°C. Le reste du procédé a été gardé identique au procédé « recuits séparés » utilisé pour la réalisation des cellules présentées dans le Tableau V-14. Les performances de ces cellules sont reportées dans le Tableau V-16.

Les faibles valeurs de facteur de forme et de pseudo facteur de forme mesurées sur ces cellules montrent une dégradation similaire à celle obtenue pour un procédé par co-recuit. La seule différence entre ces cellules et celles réalisées par le procédé « recuits séparés » qui ne présentent pas de perte en FF (cf. Tableau V-14) est la température et le temps utilisés pour le recuit thermique d'activation du phosphore.

Tableau V-16 : Performances des cellules PERT de type n réalisées par le procédé « recuits séparés » avec l'utilisation de deux recuits thermiques de 5 min à 1050°C ($D_i(B^+) = 2.10^{15}$ at/cm² et $D_i(P^+) = 3,5.10^{15}$ at/cm² ; moyenne sur 5 cellules).

Procédé	FF [%]	PFF [%]	η [%]	J_{02} [nA/cm ²]
Recuits séparés avec 2 recuits de 5 min à 1050°C	77,2 ± 0,1	81,8 ± 0,2	19,7 ± 0,1	17 ± 3

L'augmentation de la densité de courant de saturation J_{02} entre le procédé co-recuit et le procédé recuits séparés est donc uniquement liée à l'utilisation d'un recuit thermique de 5 min à 1050°C pour l'activation phosphore dont la principale conséquence est la formation d'un BSF peu concentré en surface et plus profond (cf. Figure V-15).

Une explication que l'on peut avancer ici est une sensibilité plus importante du BSF co-recuit à la contamination apportée par la métallisation [58]. Cette hypothèse est soutenue par la plus forte chute mesurée sur la tension de circuit ouvert des cellules par rapport au $V_{oc_implicite}$ dans le cas du procédé par co-recuit (-19 mV). En effet, cette plus forte chute du V_{oc} après métallisation peut être expliquée par une plus forte dégradation du J_{0BSF} sous les lignes métalliques dans le cas du BSF co-recuit. Ce qui peut ainsi traduire une différence de sensibilité entre les deux BSF (co-recuit et recuits séparés) à la contamination apportée par l'étape de sérigraphie.

Au cours de cette thèse différentes voies ont été envisagées pour améliorer ce facteur de forme. La première est l'utilisation de l'implantation d'ions arsenic à la place des ions phosphore qui sont connus pour avoir un coefficient de diffusion plus faible. L'objectif est ainsi de réaliser un BSF moins profond et plus concentré tout en gardant le recuit thermique de 5 min à 1050°C. Cette voie sera plus amplement détaillée dans le § II.3.6. Une autre solution envisageable à plus long terme est la baisse du budget thermique de ce co-recuit qui sera discutée dans la partie II.4. Avant cela l'impact des bords de la plaquette sur les performances de ces cellules a été évalué ainsi que leur tension de claquage.

II.3.4 Influence de bords de plaque

Dans cette partie nous avons tenu à vérifier l'impact des bords des cellules PERT de type n réalisées par implantation sur leur performance et plus particulièrement sur leur valeur de facteur de forme. Dans ce but, les cellules présentées dans le Tableau V-14 ont été découpées à 2 mm du bord par irradiation laser puis caractérisées à nouveau par les mesures $I(V)$ sous illumination et pseudo- $I(V)$. La différence mesurée sur les paramètres avant et après la découpe des bords est présentée sur le Tableau V-17.

On remarque tout d'abord un gain de 0,2%_{abs} sur le rendement des cellules après le retrait des bords provenant principalement d'une amélioration du facteur de forme. Par contre, étant donné que le pseudo facteur de forme reste constant, il ne semble pas y avoir de variation de la résistance parallèle (R_{shunt}). Le facteur de forme pour ces deux procédés par implantation n'est donc pas limité par des courants parasites se produisant sur les bords des cellules.

Tableau V-17 : Variation des différents paramètres des cellules solaires PERT de type n réalisées par implantation après la découpe des bords des cellules (cellules correspondantes à celles du Tableau V-14).

Procédé	ΔV_{oc} [mV]	ΔJ_{sc} [mA.cm ²]	ΔFFF [%]	$\Delta \eta$ [%]	ΔR_s [Ω.cm ²]	ΔPFF [%]	ΔJ_{02} [nA/cm ²]
Co-recuit	-0,7	+0,2	+0,4	+0,2	-0,17	-0,1	+1,8
Recuits séparés	-0,6	+0,2	+0,6	+0,2	-0,21	+0,0	+1,0

Enfin, on n'observe aucun impact important de la découpe des bords de la cellule sur l'écart en facteur de forme présent entre les deux procédés de fabrication, celui-ci est même augmenté après le retrait des bords. De même, la valeur de la densité de courant de saturation J_{02} du procédé co-recuit n'est pas améliorée par cette découpe. Ce résultat montre que le problème de facteur de forme des cellules par co-recuit n'est pas lié à un phénomène survenant sur les bords des plaquettes. Ceci est en accord avec l'hypothèse faite sur l'explication de cet écart de facteur de forme dans la partie précédente (sensibilité plus importante du BSF co-recuit à la contamination apportée par la sérigraphie).

II.3.5 Tension de claquage

Dans son étude sur le développement des cellules solaires PERT de type n par implantation Böschke et al. fait mention de faibles valeurs de tension de claquage sur ces cellules implantées pouvant être améliorées après le retrait des bords de la cellule [150]. Il faut savoir qu'une faible tension de claquage peut sérieusement compliquer l'intégration en module des cellules [207] [208]. En effet, lors de l'ombrage partiel du module certaines cellules deviennent polarisées en inverse et agissent en charge au lieu de générateur conduisant à une perte importante en puissance. Cet effet est à surveiller sur les cellules réalisées sur des substrats de type n pour lesquelles de faibles tensions de claquages sont parfois observées [209]. La tension de claquage est mesurée sur la caractéristique I(V) des cellules en polarisation inverse. Une des techniques pour évaluer son importance est de relever le courant obtenu pour une tension de -12 V aux bornes de la cellule. Un courant encore faible pour ce niveau de tension signifie que la tension de claquage de la cellule est assez élevée pour une intégration en cellule.

L'importance de ce phénomène a donc été étudiée sur les cellules réalisées par co-recuit en regardant l'impact de la découpe des bords de la cellule. Cette étude, plus amplement détaillée dans [210], est résumée ici.

Tableau V-18 : Variation du courant mesuré aux bornes des cellules réalisées par le procédé co-recuit et par le procédé de référence par diffusion pour une tension de -12 V avant et après la découpe des bords de la cellule.

Procédé	Courant avant découpe pour V=-12V	Courant après découpe pour V=-12V
Diffusion [210]	0.81 A	0.08 A
Co-recuit	2.65 A	0.13 A

La mesure du courant pour l'application d'une tension de -12 V a été menée pour les cellules réalisées par le procédé co-recuit ainsi que par le procédé de référence par diffusion avant et après la découpe du bord des plaquettes (découpe à 2 mm du bord). Les résultats, résumés dans le Tableau V-18, font apparaître un courant bien plus élevé pour le procédé co-recuit que pour le procédé de référence par diffusion avant découpe et un courant du même ordre de grandeur après découpe. La présence d'un courant plus élevé à -12 V est directement reliée à une diminution de la tension de claquage sur ces cellules [209], problématique pour leur intégration en module. Ces résultats qui sont en accord avec l'étude menée par Böske mettent donc en évidence un possible problème de tension de claquage sur les cellules réalisées par implantation ionique pouvant être résolu par une découpe des bords de la cellule.

Ce phénomène doit être plus amplement étudié dans l'objectif d'une industrialisation du procédé co-recuit. Il est possible qu'une ouverture de jonction soit nécessaire pour augmenter suffisamment la tension de claquage pour pouvoir intégrer ces cellules en module.

II.3.6 Réalisation du BSF par implantation d'ions As⁺

Dans cette dernière partie nous avons évalué l'utilisation d'ions arsenic pour réaliser le dopage du BSF des cellules PERT de type n dans le cas d'un procédé de type co-recuit. Dans ce but, des cellules solaires ont été réalisées suivant le procédé « co-recuit » présenté sur la Figure V-11 en remplaçant l'implantation d'ions P⁺ par une implantation d'ions As⁺. Ce nouveau procédé nommé « co-recuit_As », commence après texturation par une implantation d'ions B⁺ de 2.10^{15} at/cm² en face avant suivie d'une implantation d'ions As⁺ en face arrière. De manière similaire au procédé « co-recuit » présenté sur la Figure V-11, les deux dopants sont alors activés par un recuit thermique de 5 min à 1050°C suivi de la réalisation d'une passivation de type « wet-SiO₂ + SiN_x » sur les deux faces. Deux doses d'implantation d'ions arsenic ont été testées dans cette étude, 2.10^{15} at/cm² et 3.10^{15} at/cm² conduisant respectivement à la formation de BSF de résistance carrée 110 Ω/□ et 85 Ω/□.

Le profil ECV du BSF dopé à l'arsenic avec une dose de 3.10^{15} at/cm² est comparé sur la Figure V-22 à ceux des BSF implantés au phosphore. Les paramètres extraits de la courbe I(V) sous illumination sont reportés sur le Tableau V-19 en comparaison de la tension de circuit ouvert implicite. Le Tableau V-20 illustre la variation des différents paramètres pouvant impacter le facteur de forme.

On remarque tout d'abord que le profil ECV du BSF dopé à l'arsenic est moins profond que celui dopé au phosphore pour un même recuit d'activation (5 min à 1050°C). La concentration de surface est par contre similaire pour les deux profils. L'étude du dopage de l'arsenic réalisée dans le chapitre IV montre que cette concentration de surface augmente peu, même pour une plus forte dose d'implantation d'arsenic de 5.10^{15} at/cm². Ainsi la principale différence entre les cellules réalisées par co-recuit avec l'arsenic et celles réalisées par co-recuit avec le phosphore est la profondeur du BSF, la qualité électrique de ce BSF (J_{0BSF} et $V_{oc_implied}$) étant similaire à celle obtenue pour des implantations d'ions phosphore (cf.

chapitre IV § III.2.2).

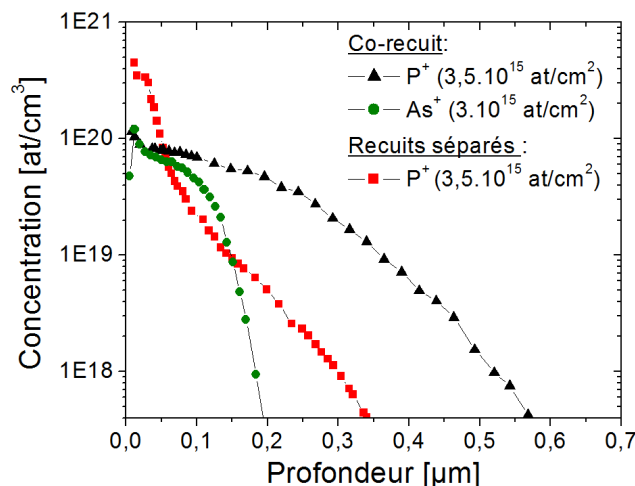


Figure V-22 : Comparaison des profils ECV des BSF dopés au phosphore et à l'arsenic par implantation.

On remarque que d'une manière similaire à la baisse de la dose d'implantation d'ions phosphore, la réduction de la dose d'arsenic conduit à l'augmentation du V_{oc} et du J_{sc} des cellules. Pour la plus faible dose d'implantation, les valeurs de $V_{oc_implicite}$, V_{oc} et J_{sc} sont proches de celles obtenues dans le cas du BSF co-recuit dopé au phosphore (cf. Tableau V-14).

Tableau V-19 : Performances des cellules PERT de type n réalisées par le procédé « co-recuit_As » avec l'implantation d'ions arsenic pour la formation du BSF ($D_i(B^+) = 2.10^{15} \text{ at/cm}^2$ et $D_i(As^+)$ variable; moyenne sur 5 cellules).

$D_i(As^+)$ [at/cm ²]	$V_{oc_implicite}$ [mV]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
3.10^{15}	660 ± 1	640 ± 3	$38,9 \pm 0,2$	$74,9 \pm 0,2$	$18,6 \pm 0,2$
2.10^{15}	664 ± 1	646 ± 1	$39,2 \pm 0,1$	$75,4 \pm 0,2$	$19,1 \pm 0,1$

Par contre les rendements de conversion des cellules sont bas (de 18,6% à 19,1%) en raison de faibles facteurs de forme. Ceux-ci sont limités par une résistance série particulièrement élevée (supérieure à $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) due à un mauvais contact sur le BSF dopé à l'arsenic ainsi qu'à la résistance carrée élevée de ces BSF ($110 \Omega/\square$ et $85 \Omega/\square$). Une optimisation des pâtes de sérigraphie ainsi que du motif de grille semble nécessaire pour réduire cette résistance série, ces deux optimisations n'ayant pas été réalisées pour l'obtention de ces résultats contrairement à tous les autres résultats cellules présentés dans ce chapitre.

Tableau V-20 : Résistances série et parallèle, résistivité de contact, pseudo facteur de forme et J_{02} des cellules PERT de type n réalisées par le procédé « co-recuit_As » avec l'implantation d'ions arsenic pour la formation du BSF ($D_i(B^+) = 2.10^{15} \text{ at/cm}^2$ et $D_i(As^+)$ variable; moyenne sur 5 cellules).

$D_i(As^+)$ [at/cm ²]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$\rho_c \text{ BSF}$ [m $\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PFF [%]	R_{shunt} [k $\Omega \cdot \text{cm}^2$]	J_{02} [nA/cm ²]
3.10^{15}	$1,3 \pm 0,1$	$21,6 \pm 4,0$	$82,0 \pm 0,2$	54 ± 12	$17,3 \pm 4$
2.10^{15}	$1,1 \pm 0,1$	$14,9 \pm 4,0$	$82,1 \pm 0,2$	56 ± 10	$14,0 \pm 3$

Enfin, on peut également conclure au vu des mesures de PFF et de J_{02} que l'utilisation d'ions arsenic n'as pas permis de résoudre le problème de FF rencontré sur les cellules réalisées par co-recuit avec un BSF dopé au phosphore. Il est possible que ce comportement similaire (forte valeur de J_{02} et faible PFF) soit lié à la faible concentration de surface également observée sur ces BSF dopés à l'arsenic (cf. Figure V-22).

Contrairement au phosphore le faible coefficient de diffusion de l'arsenic devrait pouvoir permettre d'augmenter cette concentration de surface mais une perte importante en dose d'arsenic observée dans le chapitre IV limite cette augmentation, cette perte pouvant être liée à des phénomènes de ségrégation à l'interface SiO_2/Si ou d'exodiffusion [123].

Pour conclure ces résultats confirment l'hypothèse qu'un profil de BSF plus concentré en surface est nécessaire pour réduire le J_{02} des cellules réalisées par le procédé co-recuit dopé au phosphore, comme c'est le cas pour le procédé recuits séparés (cf. Figure V-22).

II.4 Bilan et voies d'amélioration

Dans cette partie nous avons étudié la réalisation de cellules solaires bifaciales PERT de type n par implantation ionique par faisceau d'ions. Deux procédés de fabrication ont été comparés et développés. Le premier comprend un recuit thermique de 5 min à 1050°C pour activer simultanément les atomes de bore et de phosphore et le second ajoute un deuxième recuit pour activer les atomes de phosphore à une température plus basse.

L'optimisation des doses d'implantation a permis de mettre en évidence une amélioration du J_{sc} de ces cellules pour une réduction de la dose d'implantation d'ions bore (émetteurs moins concentrés et moins profonds) ainsi qu'une augmentation importante du V_{oc} pour une réduction de la dose d'implantation d'ions phosphore.

Des rendements de conversion moyens de 20,2% ont été obtenus dans le cas du procédé par recuits séparés avec une cellule certifiée à 20,3% [211]. Ces résultats égalisent les rendements obtenus dans l'état de l'art des cellules PERT de type n par implantation [212] [150]. Néanmoins, dans l'objectif d'une industrialisation de cette structure, le procédé co-recuit reste plus avantageux. En effet, celui-ci comprend une étape thermique de moins que le procédé par recuits séparés. De plus, l'étape d'oxydation par voie humide peut être intégrée à la fin du co-recuit thermique.

Pour ce procédé par co-recuit des rendements de 19,7% ont pour l'instant été obtenus. La performance de ces cellules est limitée par un faible facteur de forme de 77,3%. La perte en FF semble provenir d'une sensibilité plus importante du BSF activé à 1050°C (BSF moins concentré) à la contamination provenant de la métallisation par sérigraphie.

Les solutions qui ont été envisagées pour améliorer le facteur de forme sont tout d'abord le remplacement du phosphore par l'arsenic et ensuite la réduction du budget thermique du co-recuit (dans le but d'augmenter la concentration en dopants du BSF).

Pour la première, la concentration de surface obtenue sur les BSF dopés à l'arsenic est pour

l'instant trop faible pour résoudre le problème de facteur de forme. Les voies qui ont été identifiées dans le chapitre IV pour augmenter la concentration de surface de ces dopages à l'arsenic, qui semble réduite par des phénomènes de ségrégation à l'interface SiO_2/Si ou d'exodiffusion, sont des implantations plus en profondeur ou le dépôt d'une couche barrière en surface [124].

En ce qui concerne la réduction du budget thermique du co-recuit, ceci implique une diminution de la dose d'implantation en bore afin de garder un bon taux d'activation dans l'émetteur. Cette voie n'est donc envisageable que si l'on peut contacter par sérigraphie ces émetteurs faiblement implantés ou qu'une autre technique de métallisation est utilisée. De même que pour la réalisation des émetteurs dopés au phosphore sur les cellules standard de type p, la réalisation d'émetteurs sélectifs peut là aussi être une solution [153].

Enfin, l'augmentation du rendement peut également passer par l'utilisation de la passivation à base d'alumine sur l'émetteur dopé au bore comme utilisé dans [150].

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Récapitulatif

Cette thèse a été consacrée à l'étude et au développement du dopage par implantation ionique pour la réalisation des différentes zones dopées des cellules solaires. Deux techniques d'implantation ont été utilisées : l'implantation classique par faisceau d'ions (BLII) et l'implantation par immersion plasma (PIII). Ces deux techniques diffèrent principalement par la présence ou l'absence d'un tri en masse des ions implantés. Avec ces deux techniques cinq types de dopage ont été étudiés : les dopages au phosphore, à l'arsenic et au bore par implantation par faisceau d'ions et les dopages au phosphore et au bore par implantation par immersion plasma.

Propriété des jonctions formées par implantation

Les propriétés électriques de chaque type de dopage ont été étudiées en fonction de la température du recuit thermique utilisée pour l'activation des dopants, en fonction de la dose d'implantation ainsi qu'en fonction du type de passivation utilisé. Les principaux paramètres qui ont été mesurés dans ces études sont la résistance carrée de la zone dopée, le profil de concentration en dopant, la dose active et enfin la densité de courant de saturation, J_{0e} , et la tension de circuit ouvert implicite, $V_{oc_implicite}$ (mesurés sur des structures symétriques).

Des évolutions similaires de ces différents paramètres ont été mises en évidence expérimentalement pour les cinq types de dopage.

- Le taux d'activation des dopants implantés s'améliore avec l'augmentation de la température du recuit thermique.
- Une corrélation importante est observée entre le J_{0e} et le taux d'activation en dopant.
- La résistance carrée diminue lors de l'augmentation de la température et lors de l'augmentation de la dose d'implantation. Cette diminution est due à l'augmentation du taux d'activation ainsi qu'à une redistribution des dopants actifs en profondeur dans le cas de l'augmentation de la température, et à une augmentation de la concentration en dopants dans le cas de la variation de la dose.
- Le J_{0e} diminue pour une augmentation de la température de recuit (meilleur taux d'activation et baisse de la concentration de dopant en surface), mais augmente pour une augmentation de la dose d'implantation (augmentation de la concentration de dopant en surface).

Dans le cas de l'implantation par faisceau d'ions, ces études ont montré pour les trois dopants (phosphore, arsenic et bore) la possibilité de réaliser des jonctions de qualité électrique équivalente à celles obtenues dans le cas d'un dopage par diffusion gazeuse. Des

tensions de circuit ouvert implicites supérieures à 660 mV ont été atteintes pour ces trois dopants en utilisant un empilement de couches de passivation adapté.

La température de recuit thermique seuil, qui permet d'atteindre un taux d'activation suffisant pour ne pas impacter la densité de courant de saturation, est différente suivant l'espèce implantée. Dans le cas d'une implantation d'ions P^+ ou As^+ , aucun impact n'a été mesuré pour des températures de recuit thermique supérieures à 800°C. Tandis que dans le cas de l'implantation d'ions B^+ , il a été montré qu'une température de 1050°C est nécessaire pour obtenir un J_{0e} inférieur à 250 fA/cm² avec une dose d'implantation de $2 \cdot 10^{15}$ at/cm². Cette température peut être réduite dans le cas d'une dose d'implantation plus faible, mais les résistances carrées obtenues sont alors supérieures à 100 Ω/\square . L'analyse par sonde atomique tomographique de ce dopage au bore a mis en évidence la présence d'amas de bore pouvant expliquer la nécessité de cette forte température.

Dans le cas de l'implantation par immersion plasma, un comportement identique à l'implantation classique d'ions P^+ a été observé pour une implantation à partir du PH_3 . Cette similitude s'est retrouvée aussi bien au niveau du profil de la jonction qu'au niveau du comportement en température et en fonction de la dose d'implantation. Par contre, une évolution différente de l'implantation classique a été relevée dans le cas d'une implantation PIII à partir du BF_3 . Les tensions de circuit ouvert implicites sont en effet restées limitées à 625 mV pour ce précurseur (pour les conditions de recuit thermique testées dans cette thèse). Même si ce résultat est pour l'instant problématique pour l'intégration en cellule, l'utilisation du précurseur B_2H_6 et l'activation par recuit laser sont deux voies prometteuses qui sont encore à étudier.

Application du dopage par implantation aux cellules solaires

Les zones dopées par implantation ont ensuite été intégrées dans deux types de cellules solaires, les cellules standard de type p utilisant un émetteur homogène implanté au phosphore en face avant et les cellules PERT bifaciales de type n comprenant un émetteur implanté au bore et un BSF implanté au phosphore ou à l'arsenic.

Pour les deux types de cellules, il a été montré que de bons contacts peuvent être obtenus sur les zones dopées au bore et au phosphore par implantation en utilisant une métallisation par sérigraphie. Cependant, pour un même type de pâte de sérigraphie, la qualité de la prise de contact dépend fortement de la concentration de surface en dopant et donc à la fois de la dose d'implantation utilisée et de la température du recuit thermique.

Le développement des cellules de type p par implantation a montré que l'implantation d'ions phosphore par BLII ou PIII est suffisamment localisée en face avant pour permettre le retrait de l'étape d'ouverture de jonction. Un rendement similaire a été mesuré pour les deux techniques d'implantation avec un gain d'au moins 0,5%_{abs} par rapport à une diffusion $POCl_3$. Ce gain, qui est en accord avec l'état de l'art [198], a été expliqué à la fois par l'amélioration de la qualité électrique de l'émetteur, l'ajout d'un oxyde thermique pour passiver la face avant

et le retrait de l'ouverture de jonction. Enfin, nous avons constaté une forte amélioration des paramètres J_{sc} et V_{oc} des cellules lors d'une réduction de la dose d'implantation. Cette amélioration est cependant compensée par une baisse en facteur de forme inhérente à la technique de métallisation utilisée.

Pour le développement des cellules PERT de type n par implantation, nous avons proposé deux procédés de fabrication qui permettent tous deux une forte simplification par rapport au procédé par diffusion gazeuse. Dans le premier procédé, les deux types de dopants (bore et phosphore) sont activés au cours d'un seul co-recuit thermique à 1050°C, tandis que dans le deuxième, nommé « recuits séparés », un second recuit thermique est ajouté pour pouvoir activer d'abord le bore à haute température ($T=1050^{\circ}\text{C}$) puis le phosphore à plus basse température ($T<900^{\circ}\text{C}$).

La comparaison de ces deux procédés a permis de mettre en évidence l'importance de la température d'activation du BSF implanté au phosphore sur le rendement des cellules solaires. Dans le cas du procédé par recuits séparés, un rendement moyen de 20,2% a été mesuré, s'approchant des résultats obtenus dans l'état de l'art [212]. Les cellules réalisées par co-recuit ont par contre montré un rendement de 19,7% limité par un faible facteur de forme. Ce facteur de forme semble réduit par une sensibilité plus importante du BSF réalisé par le procédé co-recuit à la contamination induite par les pâtes de sérigraphie.

Nous avons montré sur ces deux types de cellules PERT implantés que la réduction de la dose de phosphore est un levier important pour améliorer la tension de circuit ouvert et que la réduction de la dose de bore en face avant augmente le courant de court-circuit.

Enfin, l'implantation d'ions arsenic a été testée pour remplacer le phosphore dans la réalisation du BSF des cellules par co-recuit. Les cellules réalisées selon ce procédé ont montré une tension de circuit ouvert de 646 mV et une densité de courant de court-circuit de 39,2 mA/cm². Cependant un rendement faible de 19,1% a été mesuré sur ces cellules, majoritairement expliqué par une mauvaise prise de contact sur les BSF réalisés par implantation d'ions arsenic. Une optimisation de l'étape de sérigraphie pourrait permettre de lever ce verrou.

Perspective

La réalisation dans cette thèse de cellules de type p standard et de cellules PERT de type n par implantation avec des rendements supérieurs au dopage par diffusion gazeuse laisse entrevoir un avenir prometteur pour cette technique de dopage. En effet, en plus de l'amélioration du rendement, cette technique permet également de simplifier les procédés de fabrication.

Une première perspective intéressante pour le dopage par implantation ionique est donc son application à la réalisation de cellules à structures plus complexes telles que les cellules à contacts arrière interdigités (IBC). Sur cette structure l'implantation ionique offre une forte

possibilité de simplification du procédé de fabrication. En effet, la localisation du dopage sur la face arrière peut se faire pendant l'étape d'implantation par l'insertion de masques devant les faisceaux d'ions [213] [198]. Des rendements de cellules de 22,1% ont été récemment obtenus sur cette structure en utilisant l'implantation ionique [214], mais un effort de développement et de simplification du procédé est encore à faire, en particulier sur l'alignement des masques qui reste pour l'instant trop compliqué pour une utilisation industrielle.

Dans le but d'éviter le recuit thermique à haute température pour l'activation du bore, l'utilisation de recuits laser pour l'activation des deux types de dopant en face arrière est une autre voie d'investigation intéressante. La faisabilité du procédé de réalisation des cellules IBC par dopage au laser a de plus déjà été démontrée dans la littérature en utilisant d'autres sources dopantes [215].

Une autre piste de recherche qui paraît importante de poursuivre est l'étude du dopage au bore par immersion plasma. La réalisation de ce type de dopage avec une qualité électrique suffisante permettrait le développement de cellules PERT de type n ou de cellules IBC par implantation par immersion plasma. Ces développements semblent particulièrement intéressants au vu de l'intérêt économique que représente l'immersion plasma par rapport à l'implantation par faisceau d'ions, intérêt renforcé par la présence d'un équipementier français leader dans ce domaine.

Enfin, l'utilisation de l'implantation ionique offre la possibilité de réaliser des émetteurs à faibles concentrations de surface par la réduction de la dose d'implantation. Ce type d'émetteur ouvre la voie à la réalisation de cellules solaires homojonction à fortes tensions de circuit ouvert [195]. L'utilisation de ces émetteurs faiblement concentrés nécessite cependant le développement parallèle d'une technique de métallisation avancée pour garder une bonne prise de contact. L'utilisation de la technique de métallisation à base de Nickel-Cuivre semble une voie prometteuse [61], les premières études montrant de bons contacts sur un silicium dopé n^+ avec des concentrations de surface de seulement 4.10^{18} at/cm³ [60]. Une autre solution à envisager est la réalisation d'un surdopage localisé sous les contacts de ces émetteurs. Ces surdopages pouvant se faire par le recuit laser et l'ablation de précurseurs tels qu'une couche de SiN_x dopée au phosphore pour un dopage de type n^{++} [74] ou un empilement Al₂O₃/SiN_x pour un dopage de type p^{++} [216].

RÉFÉRENCES

- [1] “BP Statistical review of world energy,” *Consultable sur bp.com/statisticalreview*, Jun-2014.
- [2] “Chiffres clés de l’énergie : Edition 2013,” *Commissariat général au développement durable ; Consultable sur : www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr*, Feb-2014.
- [3] “5eme rapport d’évaluation du Groupe d'expert intergouvernemental sur l'évolution du climat : Groupe I,” *Résumé à l'intention des décideurs : Consultable sur http://www.ipcc.ch/report/ar5/*, 2013.
- [4] “World Energy Outlook 2006,” *International Energy Agency Consultable sur : http://www.worldenergyoutlook.org/publications/*, 2006.
- [5] “Panorama énergies-climat : Edition 2013,” *Ministère de l’écologie, du développement durable et de l’énergie, Consultable sur www.developpement-durable.gouv.fr*, 2013.
- [6] “Chiffres clés des énergies renouvelables : Edition 2013,” *Commissariat général au développement durable ; Consultable sur : www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr*, Jun-2013.
- [7] L. Bobin, E. Huffer, and H. Nifenecker, “L’énergie de demain : techniques - environnement - économie,” *EDP Sciences*, 2005.
- [8] “The Carbon Footprint,” *European Photovoltaic Industry Association (EPIA) ; Consultable sur http://www.epia.org/news/fact-sheets/*, Mar-2011.
- [9] “Global market outlook : For photovoltaics 2014-2018,” *European Photovoltaic Industry Association (EPIA) ; Consultable sur http://www.epia.org/news/publications/*, 2014.
- [10] “International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) 2013 Results,” *Consultable sur : www.itrpv.net*, Mar-2014.
- [11] “PVPARITY,” *Site internet du projet PVPARITY : http://www.pvparity.eu/* .
- [12] D. S. H. Chan and J. C. H. Phang, “Analytical methods for the extraction of solar-cell single- and double-diode model parameters from I-V characteristics,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 34, no. 2, pp. 286-293, Feb. 1987.
- [13] S. Dubois, “Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin,” *Thèse de doctorat, Université Paul Cezanne Aix-Marseille III*, 2007.
- [14] W. Favre, “Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions : caractérisations et modélisations,” *Thèse de doctorat, Université Paris-Sud*, 2011.
- [15] R. M. Swanson, “Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells,” *31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 889 - 894, 2005.
- [16] P. J. Verlinden, M. Aleman, N. Posthuma, J. Fernandez, B. Pawlak, J. Robbelein, M. Debucquoy, K. Van Wichelen, and J. Poortmans, “Simple power-loss analysis method for high-efficiency Interdigitated Back Contact (IBC) silicon solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 106, pp. 37-41, Nov. 2012.

- [17] M. Kerr, P. Campbell, and A. Cuevas, "Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells," *29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 438-441, 2002.
- [18] "Back contact HIT solar cell from Panasonic pushes efficiency record to 25.6%," *Press Release*, www.pv-tech.org, 14 Avril, 2014.
- [19] A. G. Aberle, W. Zhang, and B. Hoex, "Advanced loss analysis method for silicon wafer solar cells," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 244-249, Jan. 2011.
- [20] C.-M. Chen, Y.-C. Liao, W.-M. Su, P.-S. Huang, and L.-W. Chen, "Front-side metallization with high aspect ratio by stencil printing for crystal Si solar cell," *39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 3442-3444, Jun. 2013.
- [21] R. Cabal, "Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces," *Thèse de doctorat, INSA Lyon*, 2010.
- [22] Z. Wang, P. Han, H. Lu, H. Qian, L. Chen, Q. Meng, N. Tang, F. Gao, Y. Jiang, J. Wu, W. Wu, H. Zhu, J. Ji, Z. Shi, A. Sugianto, L. Mai, B. Hallam, and S. Wenham, "Advanced PERC and PERL production cells with 20.3% record efficiency for standard commercial p-type silicon wafers," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, pp. 260-268, 2012.
- [23] D. K. Schroder, "Carrier lifetimes in silicon," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 44, no. 1, pp. 160-170, 1997.
- [24] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish, "Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 8, p. 4930, 2003.
- [25] G. Benz and R. Concradt, "Auger recombination in GaAs and GaSb," *Physical Review B*, vol. 16, no. 2, pp. 843-855, 1977.
- [26] R. N. Hall, "Electron-hole recombination in germanium," *Physical Review*, vol. 87, p. 387, 1952.
- [27] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the recombinations of holes and electrons," *Physical Review*, vol. 87, no. 5, pp. 835-842, 1952.
- [28] D. Macdonald and L. J. Geerligs, "Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 18, pp. 4061-4063, 2004.
- [29] J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, and H. C. Mollenkopf, "Impurities in silicon solar cells," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 27, no. 4, pp. 677-687, 1980.
- [30] J. Haunschild, J. Broisch, I. Reis, and S. Rein, "CZ -Si wafers in solar cell production: Efficiency-limiting defects and material quality control," *Photovoltaics International*, pp. 50-59, 2012.
- [31] T. Schutz-kuchly, "Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques," *Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille*, vol. Université, 2011.
- [32] B. Sopori, P. Basnyat, S. Devayajanam, S. Shet, V. Mehta, J. Binns, and J. Appel, "Understanding light-induced degradation of c-Si solar cells," *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 1115 - 1120, 2012.
- [33] T. Saitoh, X. Wang, H. Hashigami, T. Abe, T. Igarashi, S. W. Glunz, S. Rein, W. Wettling, I. Yamasaki, H. Sawai, H. Ohtuka, and T. Warabisako, "Suppression of light degradation of carrier lifetimes in low-resistivity CZ-Si solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65, no. 1, pp. 277-285, Jan. 2001.

- [34] J. Veirman, "Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique," *Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 2011.
- [35] T. Y. Tan, E. E. Gardner, and W. K. Tice, "Intrinsic gettering by oxide precipitate induced dislocations in Czochralski Si," *Applied Physics Letters*, vol. 30, no. 4, p. 175, 1977.
- [36] H. Talvitie, V. Vähänissi, A. Haarahiltunen, M. Yli-Koski, and H. Savin, "Phosphorus and boron diffusion gettering of iron in monocrystalline silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 9, p. 093505, 2011.
- [37] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, and Y. Nakano, "Phosphorus gettering in multicrystalline silicon studied by neutron activation analysis," *29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 285-288, 2002.
- [38] L. J. Caballero, C. del Cañizo, P. Sánchez-Friera, and A. Luque, "Influence of P gettering thermal step on light-induced degradation in Cz Si," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 88, no. 3, pp. 247-256, Aug. 2005.
- [39] J.-F. Lelièvre, J. Hofstetter, A. Peral, I. Hoces, F. Recart, and C. del Cañizo, "Dissolution and gettering of iron during contact co-firing," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 257-262, Jan. 2011.
- [40] H. Hieslmair, A. A. Istratov, S. A. McHugo, C. Flink, T. Heiser, and E. R. Weber, "Gettering of iron by oxygen precipitates," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 12, p. 1460, 1998.
- [41] F. Cayrel, D. Alquier, L. Ventura, and F. Roqueta, "Impact of gettering by helium implantation on boron and iron segregation," *The European Physical Journal : Applied Physics*, vol. 23, pp. 41-44, 2003.
- [42] C. David, B. Sundaravel, T. R. Ravindran, K. G. M. Nair, B. K. Panigrahi, H. P. Lenka, B. Joseph, and D. P. Mahapatra, "Observation of an enhanced gettering effect in silicon under germanium molecular ion implantation," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 88, pp. 397-400, Apr. 2007.
- [43] P. K. Sadovskii, A. R. Chelyadinskii, V. B. Odzhaev, M. I. Tarasik, A. S. Turtsevich, and Y. B. Vasiliev, "Getter formation in silicon by implantation of antimony ions," *Physics of the Solid State*, vol. 55, no. 6, pp. 1156-1158, Jun. 2013.
- [44] V. Vähänissi, A. Haarahiltunen, M. Yli-Koski, and H. Savin, "Gettering of iron in silicon solar cells with implanted emitters," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 142-147, Jan. 2014.
- [45] S. Martinuzzi, I. Périchaud, and F. Warchol, "Hydrogen passivation of defects in multicrystalline silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 80, no. 3, pp. 343-353, Nov. 2003.
- [46] F. Duerinckx and J. Szlufcik, "Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72, no. 1-4, pp. 231-246, Apr. 2002.
- [47] B. Sopori, X. Deng, J. Benner, A. Rohatgi, P. Sana, S. Estreicher, Y. Park, and M. Roberson, "Hydrogen in silicon: A discussion of diffusion and passivation mechanisms," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 41-42, pp. 159-169, Jun. 1996.
- [48] Y. Kamiura, M. Tsutsue, Y. Yamashita, F. Hashimoto, and K. Okuno, "Deep center related to hydrogen and carbon in p-type silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 7, p. 4478, 1995.

- [49] H. J. Stein and S. Hahn, "Depth profiles for hydrogen-enhanced thermal donor formation in silicon: spreading resistance probe measurements," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, no. 4, pp. 1242-1247, 1995.
- [50] A. G. Aberle, "Surface Passivation of Crystalline silicon solar cells: A review," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 8, no. 5, pp. 473-487, 2000.
- [51] O. Schultz, M. Hofmann, S. W. Glunz, and G. P. Willeke, "Silicon oxide/silicon nitride stack system for 20% efficient silicon solar cells," *31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 872 - 876, 2005.
- [52] T. Lauinger, J. Schmidt, A. G. Aberle, and R. Hezel, "Surface passivation properties of silicon/silicon oxide/silicon nitride structures for solar cells," *Proceeding of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice, France*, pp. 1291-1294, 1995.
- [53] S. Garcia, I. Martil, G. Gonzalez Diaz, E. Castan, S. Dueñas, and M. Fernandez, "Deposition of SiN_x : H thin films by the electron cyclotron resonance and its application to Al/SiN_x : H/Si structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 1, p. 332, 1998.
- [54] C. Leguijt, P. Löllgen, J. A. Eikelboom, A. W. Weeber, F. M. Schuurmans, W. C. Sinke, P. F. A. Alkemade, P. M. Sarro, C. H. M. Marée, and L. A. Verhoef, "Low temperature surface passivation for silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 40, pp. 297-345, 1996.
- [55] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al_2O_3 ," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 16, no. 6, pp. 461-466, 2008.
- [56] T.-T. Li and A. Cuevas, "Effective surface passivation of crystalline silicon by rf sputtered aluminum oxide," *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 3, no. 5, pp. 160-162, Jul. 2009.
- [57] A. G. Aberle, W. Warta, J. Knobloch, and B. Voss, "Surface passivation of high efficiency silicon solar cells," *21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 233-238, 1990.
- [58] R. Hoenig, a. Kalio, J. Sigwarth, F. Clement, M. Glatthaar, J. Wilde, and D. Biro, "Impact of screen printing silver paste components on the space charge region recombination losses of industrial silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 106, pp. 7-10, Nov. 2012.
- [59] A. Safiei, H. Windgassen, K. Wolter, and H. Kurz, "Emitter profile tailoring to contact homogeneous high sheet resistance emitter," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 432-437, 2012.
- [60] S. Thibert, J. Jourdan, B. Bechevet, D. Chaussy, N. Reverdy-Bruas, and D. Beneventi, "Emitter Requirements for Nickel Contacts on Silicon Solar Cells-A Simulation Study," *Energy Procedia*, vol. 38, no. 0, pp. 321-328, Jan. 2013.
- [61] A. Rehman and S. Lee, "Review of the Potential of the Ni/Cu Plating Technique for Crystalline Silicon Solar Cells," *Materials*, vol. 7, no. 2, pp. 1318-1341, Feb. 2014.
- [62] R. Kopecek and J. Libal, "The status and future of industrial n-type silicon solar cells," *Photovoltaics International*, pp. 1-7, 2013.
- [63] I. G. Romijn, J. Anker, A. R. Burgers, A. Gutjahr, B. Heurtault, M. Koppes, E. Kossen, M. Lamers, D. S. Saynova, and C. J. J. Tool, "Industrial n-type solar cells with >20% cell efficiency," *Proceeding of the China PV Technology International Conference, Shanghai, China*, 2013.

- [64] P. J. Cousins, D. D. Smith, C. Luan, J. Manning, T. D. Dennis, A. Waldhauer, K. E. Wilson, G. Harley, and W. P. Mulligan, "Generation 3: improved performance at lower cost," *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 275-278, 2010.
- [65] M. L. Terry, A. Meisel, E. Rosenfeld, S. Shah, E. Tai, X. Chen, and T. Du, "All screen-printed 18% homogeneous emitter solar cells using high volume manufacturing equipment," *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 3618-3622, 2010.
- [66] G. Hahn, "Status of selective emitter technology," *Proceeding of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / WCPEC-5, Valencia, Spain*, pp. 1091 - 1096, 2010.
- [67] T. Böske, R. Hellriegel, T. Wütherich, L. Bornschein, A. Helbig, R. Carl, M. Dupke, D. Stichtenoth, T. Aichele, R. Jesswein, T. Roth, C. Schöllhorn, T. Geppert, A. Grohe, J. Lossen, and H.-J. Krokoszinski, "Fully screen-printed PERC cells with laser-fired contacts — An industrial cell concept with 19.5% efficiency," *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 3663-3666, 2011.
- [68] A. Halm, V. D. Mihailetschi, G. Galbiati, L. J. Koduvelikulathu, R. Roescu, C. Comparotto, R. Kopecek, K. Peter, and J. Libal, "The Zebra cell concept - Large area n-type interdigitated back contact solar cells and one-cell modules fabricated using standard industrial processing equipment," *Proceeding of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany*, pp. 567 - 570, 2012.
- [69] B. Steinhausez, U. Jäger, J. Benick, and M. Hermle, "PassDop rear side passivation based on Al₂O₃/a-SiC:B," *Presented at the Silicon PV, s' Hertogenbosch, Netherlands*, 2014.
- [70] J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green, "24.5 % efficiency PERT silicon solar cells on SEH MCZ substrates and cell performance on other SEH CZ and FZ substrates," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 66, no. 1-4, pp. 27-36, 2001.
- [71] J. Zhao, A. Wang, P. P. Altermatt, M. A. Green, J. P. Rakotoniaina, and O. Breitenstein, "High efficiency PERT cells on n-type silicon substrates," *29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 218 - 221, 2002.
- [72] P. Prathap, J. Bartringer, and A. Slaoui, "Analysis of laser doping of silicon using different boron dopant sources," *Applied Surface Science*, vol. 302, pp. 268-274, May 2014.
- [73] M. Dahlinger, S. J. Eisele, P. C. Lill, J. R. Köhler, and J. H. Werner, "Full area laser doped Boron emitter silicon solar cells," *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 1029-1031, 2012.
- [74] B. Paviet-salomon, S. Gall, R. Monna, S. Manuel, A. Slaoui, L. Vandroux, R. Hida, and S. Dechenaux, "Laser doping using phosphorus-doped silicon nitrides," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 700-705, Jan. 2011.
- [75] B. Bazer-Bachi, C. Oliver, B. Semmache, Y. Pellegrin, M. Gauthier, N. L. Quang, and M. Lemiti, "Co-diffusion from boron doped oxide and POCl₃," *Proceeding of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany*, pp. 1155-1159, 2011.
- [76] R. Keding, P. Rothhardt, C. Roters, A. Fallisch, S. Hohage, M. Hofmann, R. Woehl, D. Borchert, and D. Biro, "Silicon doping performed by different diffusion sources aiming co-diffusion," *Proceeding of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany*, pp. 1906-1911, 2012.
- [77] S. Merabet, "Simulation à l'aide d'un modèle dit de Monté Carlo des profils de bore implantés requis pour la réalisation des jonctions courtes utilisées dans les processus de haute densité d'intégration (PHDI)," *Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine*, 2009.

- [78] L. A. Christel, J. F. Gibbons, and T. W. Sigmon, "Displacement criterion for amorphization of silicon during ion implantation," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 12, pp. 7143-7146, 1981.
- [79] F. Boucard, "Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines," *Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg*, 2002.
- [80] F. F. Morehead and B. L. Crowder, "A model for the formation of amorphous Si by ion bombardment," *Radiation effect*, vol. 6, no. 1, pp. 27-32, 1970.
- [81] D. Alquier, B. van Haaren, C. Bergaud, R. Plana, J. Graffeuil, and A. Martinez, "Influence of depth position of end-of-range defects on current-voltage characteristics of shallow (p+/n) junctions and noise," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 4A, Part 1, pp. 1999-2003, 1997.
- [82] J. W. Corbett, J. P. Karins, and T. Y. Tan, "Ion-induced defects in semiconductors," *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 182/183, pp. 457-476, 1981.
- [83] A. Claverie, B. Colombeau, B. de Mauduit, C. Bonafos, X. Hebras, G. Ben Assayag, and F. Cristiano, "Extended defects in shallow implants," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 76, no. 7, pp. 1025-1033, May 2003.
- [84] F. Cristiano, Y. Lamrani, F. Severac, M. Gavelle, S. Boninelli, N. Cherkashin, O. Marcelot, A. Claverie, W. Lerch, S. Paul, and N. Cower, "Defects evolution and dopant activation anomalies in ion implanted silicon," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 253, no. 1-2, pp. 68-79, Dec. 2006.
- [85] J. Li and K. S. Jones, "{311} defects in silicon: The source of the loops," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 25, pp. 3748-3750, 1998.
- [86] A. Claverie, L. F. Giles, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag, and D. Mathiot, "Nucleation, growth and dissolution of extended defects in implanted Si : impact on dopant diffusion," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 147, pp. 1-12, 1999.
- [87] M. Omri, B. de Mauduit, and A. Claverie, "Relative stability of perfect and faulted dislocation loops in silicon," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 568, p. 219, 1999.
- [88] G. L. Olson and J. A. Roth, "Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon," *Materials Science Reports*, vol. 3, pp. 1-77, 1988.
- [89] L. Csepregi, J. W. Mayer, and T. W. Sigmon, "Channeling effect measurements of the recrystallization of amorphous Si layers on crystal Si," *Physics Letters*, vol. 54, no. 2, pp. 157-158, 1975.
- [90] E. Demenev, D. Giubertoni, S. Gennaro, M. Bersani, E. Hourdak, A. G. Nassiopoulou, M. A. Reading, and J. A. van den Berg, "Arsenic redistribution after solid phase epitaxial regrowth of shallow pre-amorphized silicon layers," *AIP conference Proceeding : 19th International Conference on Ion Implantation Technology*, vol. 1496, pp. 272-275, 2012.
- [91] O. Cojocaru-Mirédin, "Précipitation du bore dans le silicium implanté et redistribution du bore et platine lors de l'inter-diffusion réactive dans les films minces nickel/silicium," *Thèse de doctorat, Université de Rouen*, 2009.
- [92] S. Solmi and D. Nobili, "High concentration diffusivity and clustering of arsenic and phosphorus in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 5, pp. 2484-2490, 1998.
- [93] S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili, and L. Moro, "Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates," *Physical review. B: Condensed Matter*, vol. 53, no. 12, pp. 7836-7841, Mar. 1996.

- [94] U. Gosele, W. Frank, and A. Seeger, "Mechanism and Kinetics of the Diffusion of Gold in Silicon," *Applied Physics*, vol. 23, pp. 361-368, 1980.
- [95] A. Ural, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, "Fractional contributions of microscopic diffusion mechanisms for common dopants and self-diffusion in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 9, pp. 6440-6446, 1999.
- [96] Y. M. Haddara, B. T. Folmer, M. E. Law, and T. Buyuklimanli, "Accurate measurements of the intrinsic diffusivities of boron and phosphorus in silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 13, pp. 1976-1978, 2000.
- [97] W. J. Armstrong, "The diffusivity of arsenic in silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 109, no. 11, pp. 1065-1067, 1962.
- [98] M. Y. L. Jung, R. Gunawan, R. D. Braatz, and E. G. Seebauer, "A simplified picture for transient enhanced diffusion of boron in silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 1, p. G1-G7, 2004.
- [99] P. a. Stolk, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraíz, J. M. Poate, H. S. Luftman, and T. E. Haynes, "Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 9, pp. 6031-6050, 1997.
- [100] G. S. Oehrlein, S. A. Cohen, and T. O. Sedgwick, "Diffusion of phosphorus during rapid thermal annealing of ion-implanted silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 45, no. 4, pp. 417-419, 1984.
- [101] A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim, and R. H. Kastl, "Rapid annealing and the anomalous diffusion of ion implanted boron into silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 50, no. 7, p. 416, 1987.
- [102] Y. Kim, H. Z. Massoud, and R. B. Fair, "The effect of annealing ambient on dopant diffusion in silicon during low-temperature processing," *Journal of Applied Physics*, vol. 137, no. 8, pp. 2599-2603, 1990.
- [103] R. B. Fair and J. C. C. Tsai, "A quantitative model for the diffusion of phosphorus in silicon and the emitter dip effect," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 124, no. 7, pp. 1107-1118, 1977.
- [104] D. Mathiot and J. C. Pfister, "Influence of the nonequilibrium vacancies on the diffusion of phosphorus into silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 4, p. 3053, 1982.
- [105] D. Mathiot and J. C. Pfister, "Dopant diffusion in silicon: A consistent view involving nonequilibrium defects," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 10, p. 3518, 1984.
- [106] E. Antoncik, "The influence of the solubility limit on diffusion of phosphorus and arsenic into silicon," *Applied Physics A. Solids and Surfaces*, vol. 58, pp. 117-123, 1994.
- [107] M. Uematsu, "Simulation of high-concentration phosphorus diffusion in silicon taking into account phosphorus clustering and pile-up," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 11, Part 1, pp. 6188-6192, 1999.
- [108] H. R. Soleimani, "An investigation of phosphorus transient diffusion in silicon below the solid solubility limit and at a low implant energy," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, no. 8, pp. 2182-2188, 1994.
- [109] M. Uematsu, "Simulation of boron, phosphorus, and arsenic diffusion in silicon based on an integrated diffusion model, and the anomalous phosphorus diffusion mechanism," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 5, pp. 2228-2246, 1997.

- [110] D. D. Salvador, E. Napolitani, G. Bisognin, A. Carnera, E. Bruno, S. Mirabella, G. Impellizzeri, and F. Priolo, "Dissolution kinetics of B clusters in crystalline Si," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 124-125, pp. 32-38, Dec. 2005.
- [111] E. Schroer, V. Privitera, F. Priolo, E. Napolitani, and A. Carnera, "Activation annealing of ultra-low-energy implanted boron in silicon: a study combining experiment and process modeling," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 3, pp. 303-309, Aug. 2000.
- [112] F. Cristiano, X. Hebras, N. Cherkashin, A. Claverie, W. Lerch, and S. Paul, "Clusters formation in ultralow-energy high-dose boron-implanted silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 26, pp. 5407-5409, 2003.
- [113] F. Cristiano, N. Cherkashin, P. Calvo, Y. Lamrani, X. Hebras, A. Claverie, W. Lerch, and S. Paul, "Thermal stability of boron electrical activation in preamorphised ultra-shallow junctions," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 114-115, pp. 174-179, Dec. 2004.
- [114] S. Boninelli, S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, F. Cristiano, a. Claverie, D. De Salvador, G. Bisognin, and E. Napolitani, "Evolution of boron-interstitial clusters in crystalline Si studied by transmission electron microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 3, p. 031905, 2007.
- [115] M. Ngamo, S. Duguay, F. Cristiano, K. Daoud-Ketata, and P. Pareige, "Atomic scale study of boron interstitial clusters in ion-implanted silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 10, p. 104904, 2009.
- [116] O. V. Aleksandrov and N. N. Afonin, "Effect of thermal oxidation on the segregation of phosphorus implanted into silicon," *Inorganic Materials*, vol. 41, no. 9, pp. 972-980, 2005.
- [117] S. Ruffell, I. V. Mitchell, and P. J. Simpson, "Annealing behavior of low-energy ion-implanted phosphorus in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 12, p. 123518, 2005.
- [118] Y. Sato, K. Imai, and N. Yabumoto, "Phosphorus pileup and sublimation at the silicon surface," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 7, pp. 2548-2551, 1997.
- [119] Y. Sato, M. Watanabe, and K. Imai, "Characterization of Phosphorus pile-up at the SiO₂/Si interface," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, no. 9, pp. 2679-2682, 1993.
- [120] L. Pei, G. Duscher, C. Steen, P. Pichler, H. Ryssel, E. Napolitani, D. De Salvador, A. M. Piro, A. Terrasi, F. Severac, F. Cristiano, K. Ravichandran, N. Gupta, and W. Windl, "Detailed arsenic concentration profiles at Si/SiO₂ interfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 4, p. 043507, 2008.
- [121] F. F. Abraham, N.-H. Tsai, and G. M. Pound, "Bond and strain effects in surface segregation: An atomic calculation," *Surface Science*, vol. 83, no. 2, pp. 406-422, 1979.
- [122] P. B. Griffin, S. W. Crowder, and J. M. Knight, "Dose loss in phosphorus implants due to transient diffusion and interface segregation," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 4, pp. 482-484, 1995.
- [123] R. Kasnavi, Y. Sun, R. Mo, P. Pianetta, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, "Characterization of arsenic dose loss at the Si/SiO₂ interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 5, p. 2255, 2000.
- [124] G. Chaussemy, C. Gontrand, S. N. Kumar, B. Canut, D. Barbier, and A. Laugier, "Rapid thermal annealing of arsenic implanted monocrystalline silicon : dopant redistribution and outdiffusion," *Physica Status Solidi (A)*, vol. 124, no. 1, pp. 103-114, 1991.

- [125] M. D. Giles, "Transient phosphorus diffusion below the amorphization threshold," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, pp. 1160-1165, 1991.
- [126] T. Noda, "Fluorine-enhanced boron diffusion induced by fluorine postimplantation in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 7, pp. 3721-3726, 2004.
- [127] C. H. Poon and A. See, "Effect of fluorine co-implant on boron diffusion in germanium preamorphized silicon during post-LSA rapid thermal annealing," *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 24, no. 2, pp. 333-337, May 2011.
- [128] D. Lenoble, "Étude, réalisation et intégration de jonctions P+/N ultra-fines pour les technologies CMOS inférieures à 0,18 micromètre," *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, 2000.
- [129] F. Séverac, F. Cristiano, E. Bedel-Pereira, W. Lerch, S. Paul, and H. Kheyrandish, "Evidence of the carrier mobility degradation in highly B-doped ultra-shallow junctions by Hall effect measurements," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 154-155, pp. 225-228, Dec. 2008.
- [130] F. Severac, "Jonctions ultra-minces p+/n pour MOS 'ultimes': Etude de l'impact des défauts cristallins sur la mobilité et l'activation du bore," *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, 2009.
- [131] C. H. Poon, A. See, Meisheng Zhou, and C. W. Wong, "Deactivation induced within wafer nonuniformity during nonmelt laser annealing of Arsenic and Phosphorus implanted silicon," *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 22, no. 1, pp. 175-179, 2009.
- [132] R. F. Wood and G. E. Giles, "Macroscopic theory of pulsed-laser annealing: I. Thermal transport and melting," *Physical Review B*, vol. 23, no. 6, pp. 2923-2942, 1981.
- [133] K. Huet, C. Boniface, R. Negru, P. Aing, J. Venturini, and Q. Gresillons, "Full device exposure laser thermal annealing : High performance and high yield junction formation process capability junction properties," *18th IEEE Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors*, pp. 18-20, 2010.
- [134] K. Huet, C. Boniface, J. Venturini, Z. Ait Fqir Ali-guerry, R. Beneyton, and D. Dutartre, "High performance and high yield junction formation with full device exposure laser thermal annealing," *Proceedings of Intl. Image Sensor Workshop (IISW), Hokkaido, Japan*, 2011.
- [135] T. L. Alford, D. C. Thompson, J. W. Mayer, and N. D. Theodore, "Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 11, p. 114902, 2009.
- [136] D. Barakel, "Implantation d'ions H⁺ et BF₂⁺ dans du silicium par faisceau et immersion plasma : Application aux cellules solaires," *Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille*, 2004.
- [137] H. Strack, "Ion bombardment of silicon in a glow discharge," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 8, pp. 2405-2409, 1963.
- [138] F. Lallement, "Etude, développement et caractérisation de procédés de dopage par plasma appliqués aux technologies électroniques avancées," *Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*, 2005.
- [139] T. Michel, "Développement de procédés d'implantation ionique par immersion plasma pour le photovoltaïque," *Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille*, 2013.
- [140] A. Burenkov, A. Hahn, Y. Spiegel, H. Etienne, and F. Torregrosa, "Simulation of BF₃ plasma immersion ion implantation into silicon," *AIP conference Proceeding : 19th International Conference on Ion Implantation Technology*, vol. 1496, pp. 233-236, 2012.

- [141] Z. Essa, F. Cristiano, Y. Spiegel, P. Boulenc, Y. Qiu, M. Quillec, N. Taleb, A. Burenkov, M. Hackenberg, E. Bedel-Pereira, V. Mortet, F. Torregrosa, and C. Tavernier, "BF3 PIII modeling: Implantation, amorphisation and diffusion," *AIP conference Proceeding : 19th International Conference on Ion Implantation Technology*, vol. 1496, pp. 237-240, 2012.
- [142] V. Kaepelin, M. Carrere, F. Torregrosa, and G. Mathieu, "Characterisation of an industrial plasma immersion ion implantation reactor with a Langmuir probe and an energy-selective mass spectrometer," *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, pp. 119-124, 2002.
- [143] M. B. Spitzer, S. P. Tobin, and C. J. Keavney, "High-efficiency ion-implanted silicon solar cells," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 546-550, 1984.
- [144] M. Emsley, A. Voltan, M. Galiazzo, J. Graff, and M. Sheoran, "Doping of nPERT solar cells using ion implantation and single thermal activation," *Presented at the npvworshop, 's Hertogenbosch, Netherlands*, 2014.
- [145] H. Hieslmair, L. Mandrell, I. Latchford, M. Chun, J. Sullivan, and B. Adibi, "High throughput ion-implantation for silicon solar cells," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 122-128, 2011.
- [146] A. Rohatgi, D. L. Meier, B. McPherson, Y.-W. Ok, A. D. Upadhyaya, J.-H. Lai, and F. Zimbardi, "High-throughput ion-implantation for low-cost high-efficiency silicon solar cells," *Energy Procedia*, vol. 15, pp. 10-19, Jan. 2012.
- [147] N. Bordin, L. Kreinin, J. Broder, N. Eisenberg, G. Grigorieva, K. Zvyagina, and M. Kagan, "Recombination parameters of Si solar cells with back surface field formed by ion implantation," *4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp. 1171-1174, 2006.
- [148] S. Mack, A. Wolf, S. Werner, C. E. Dubé, V. Bhosle, and D. Biro, "Synergistic use of ion implant annealing processes for thermal oxide rear surface passivation," *Proceeding of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany*, pp. 875-878, 2012.
- [149] J. Benick, M. Hermle, and N. Bateman, "Very low emitter saturation current densities on ion implanted boron emitters," *Proceeding of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / WCPEC-5, Valencia, Spain*, pp. 1169-1173, 2010.
- [150] T. S. Boscke, D. Kania, C. Schollhorn, D. Stichtenoth, A. Helbig, P. Sadler, M. Braun, M. Dupke, M. Weis, A. Grohe, J. Lossen, and H.-J. Krokoszinski, "Fully ion implanted and coactivated industrial n-type cells with 20.5% efficiency," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 48 - 51, 2013.
- [151] Bosch Solar Energy/ISFH, "World record : 5.32 Wpeak cell power for large area industrial ion implanted IBC cells," <http://www.pv-magazine.com>, 2013.
- [152] R. C. G. Naber, A. H. G. Vlooswijk, P. R. Venema, J. R. M. Luchies, F. Derks, J. Chen, J. Hwang, W. J. Van Strien, Y. Komatsu, K. R. C. Mok, and L. K. Nanver, "industrial p- and n-type silicon solar cell processes using customized solutions for ion implantation and annealing."
- [153] R. Müller, J. Benick, N. Bateman, J. Schön, C. Reichel, A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Evaluation of implantation annealing for highly-doped selective boron emitters suitable for screen-printed contacts," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 431-435, Jan. 2014.
- [154] T. Janssens, N. E. Posthuma, E. Van Kerschaver, K. Baert, P. Choulart, J. L. Everaert, J. Goosens, W. Vandervorst, and J. Poortmans, "Advanced phosphorous emitters for high efficiency Si solar cells," *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 878-882, Jun. 2009.

- [155] R. J. Low, A. Gupta, N. Bateman, D. Ramappa, P. Sullivan, W. Skinner, J. Mullin, S. Peters, and H. Weiss-Wallrath, "High efficiency selective emitter enabled through patterned ion implantation," *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 1440 - 1445, 2010.
- [156] A. Cuevas, "The effect of emitter recombination on the effective lifetime of silicon wafers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 57, no. 3, pp. 277-290, Mar. 1999.
- [157] D.-H. Neuhaus and A. Münzer, "Industrial silicon wafer solar cells," *Advances in OptoElectronics, Article ID 24521*, vol. 2007, pp. 1-15, 2007.
- [158] R. A. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings, "Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization," *25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 457-460, 1996.
- [159] F. P. Giles and R. J. Schwartz, "Computational separation of bulk and surface recombination using contactless photoconductive decay," *ECE Technical Reports. Paper 102*. <http://docs.lib.purdue.edu/ecetr/102>, 1996.
- [160] P. Blood and J. W. Orton, "The electrical characterisation of semiconductors," *Reports on Progress in Physics*, vol. 41, pp. 157-257, 1978.
- [161] Y. Larmande, "Réalisation de jonctions ultra-minces par recuit laser : application aux détecteurs UV," *Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée*, 2010.
- [162] G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi, "Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 30, no. 7, pp. 764-769, 1983.
- [163] D. Blavette, A. Bostel, M. J. Sarrau, B. Deconihout, and A. Menand, "An atom probe for three-dimensional tomography," *Nature*, vol. 363, pp. 432-435, 1993.
- [164] T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocaru-Mirédin, G. Da Costa, and D. Blavette, "Clustering and nearest neighbour distances in atom-probe tomography," *Ultramicroscopy*, vol. 109, no. 10, pp. 1304-9, Sep. 2009.
- [165] D. Pysch, a. Mette, and S. W. Glunz, "A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 18, pp. 1698-1706, Nov. 2007.
- [166] H. H. Berger, "Models for contacts to planar devices," *Solid-State Electronics*, vol. 15, no. 2, pp. 145-158, 1972.
- [167] P. A. Basore, "Extended spectral analysis of internal quantum efficiency," *23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 147-152, 1993.
- [168] D. Grote, M. Hermle, E. A. Wotke, U. Belledin, M. Hèirteis, M. Spitz, M. Kasemann, S. Rein, D. Biro, and W. Warta, "Analysing the effect of laterally varying emitter sheet resistance in combination with contact resistance," *Proceeding of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain*, pp. 278-282, 2008.
- [169] "Sentaurus Process : Advanced simulator for process technologies," www.synopsys.com.
- [170] N. Cagnat, "Implantation ionique et jonctions ultrafines : Caractérisation, ingénierie des défauts et application aux technologies 65 et 45 nm," *Thèse de doctorat, Université de Strasbourg*, 2008.
- [171] H. Boo, J.-H. Lee, M. G. Kang, K. Lee, S. Kim, H. C. Hwang, W. J. Hwang, H. O. Kang, S. Park, S. J. Tark, and D. Kim, "Effect of High-Temperature Annealing on Ion-Implanted Silicon Solar Cells," *International Journal of Photoenergy, Article ID 921908*, vol. 2012, 2012.

- [172] H. Sunami, "Thermal oxidation of phosphorus-doped polycrystalline silicon in wet oxygen," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, no. 6, pp. 892-897, 1978.
- [173] L. Carnel, H. F. W. Dekkers, I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Study of the hydrogenation mechanism by rapid thermal anneal of SiN:H in thin-film polycrystalline-silicon solar cells," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, no. 3, pp. 163-165, Mar. 2006.
- [174] R. R. King, R. A. Sinton, and R. M. Swanson, "Studies of diffused phosphorus emitters : saturation current, surface recombination velocity, and quantum efficiency," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 37, no. 2, pp. 365-371, 1990.
- [175] A. A. Cuevas, P. A. Basore, G. Giroult-Matlakowski, and C. Dubois, "Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 6, pp. 3370-3375, 1996.
- [176] W. B. Henley and D. a. Ramappa, "Iron precipitation in float zone grown silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 2, p. 589, 1997.
- [177] H. Hieslmair, A. A. Istratov, S. A. McHugo, C. Flink, and E. R. Weber, "Analysis of iron precipitation in silicon as a basis for gettering simulations," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 12, pp. 4259-4264, 1998.
- [178] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, and A. Stella, "Oxygen precipitation in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 9, p. 4169, 1995.
- [179] M. Uematsu, "Simulation of high-concentration Phosphorus diffusion in silicon taking into account phosphorus clustering and pile-up," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 11, Part 1, pp. 6188-6192, 1999.
- [180] H. Etienne, V. Vervisch, F. Torregrosa, T. Sarnet, P. Delaporte, F. Cristiano, P. F. Fazzini, L. Roux, and G. Sempere, "Ultra shallow junctions fabrication by plasma immersion implantation on PULSION® followed by different annealing processes," *Extended Abstracts of the 8th International Workshop on Junction Technology (IWJT '08)*, pp. 32-38, May 2008.
- [181] J. A. Lazcano, G. Gonzalez, M. A. Balbaena, and A. Cuevas, "First results of As75 implanted silicon solar cells," *Vacuum*, vol. 39, no. 7/8, pp. 855-856, 1989.
- [182] P. Ostojia, S. Solmi, and A. Zani, "Optical and electrical characterization of high-dose ion implanted, laser-annealed silicon solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 10, pp. 6208-6213, 1981.
- [183] M. Aleman, E. Rosseel, K. V. Wichelen, B. J. Pawlak, T. Janssens, F. Doss, N. E. Posthuma, and J. Poortmans, "Ion implantation as a potential alternative for the formation of front surface field for IBC silicon solar cells," *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 1291-1294, 2010.
- [184] J. Borland, J. Chen, P. Oesterlin, P. Venema, H. Geerman, Y.-J. Lee, P. Zhao, L. Wang, B. Xu, and S. Qin, "Comparison of POCl₃ and BBr₃ furnace diffusion dopant sources to phosphorus & boron implant and plasma dopant sources for selective emitter formation using localized laser melt (LLM) annealing either before or after SiN/ARC," *Proceeding of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany*, pp. 1278-1284, 2012.
- [185] F. F. Morehead, B. L. Crowder, and R. S. Title, "Formation of amorphous silicon by ion bombardment as a function of ion, temperature, and dose," *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 3, pp. 1112-1118, 1972.

- [186] J. L. Perchec, A. Lanterne, T. Michel, S. Gall, R. Monna, F. Torregrosa, and L. Roux, "19.3% efficiency on p-type silicon solar cells by Pulsion® plasma-immersion implantation," *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 18-23, Jan. 2013.
- [187] G. Fisicaro, M. Italia, V. Privitera, G. Piccitto, K. Huet, J. Venturini, and A. La Magna, "Solid phase phosphorous activation in implanted silicon by excimer laser irradiation," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 11, p. 113513, 2011.
- [188] R. Cabal, Y. Veschetti, V. Sanzone, S. Manuel, S. Gall, F. Barbier, F. Ozanne, A. Bettinelli, C. Gillot, B. Novel, and P. J. Ribeyron, "Industrial process leading to 19,8% on n-type Cz silicon," *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 11-17, 2013.
- [189] D. L. Meier and D. K. Schroder, "Contact resistance : its measurement and relative importance to power loss in a solar cell," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 647-653, 1984.
- [190] D. K. Schroder and D. L. Meier, "Solar cell contact resistance - A review," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 637-647, 1984.
- [191] Y. Larionova, V. Mertens, N.-P. Harder, and R. Brendel, "Surface passivation of n-type Czochralski silicon substrates by thermal-SiO₂/plasma-enhanced chemical vapor deposition SiN stacks," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 3, p. 032105, 2010.
- [192] F. Book, T. Wiedenmann, G. Schubert, H. Plagwitz, and G. Hahn, "Influence of the front surface passivation quality on large area n-type silicon solar cells with Al-alloyed rear emitter," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 487-492, 2011.
- [193] T. Ohrdes, S. Steingrube, H. Wagner, C. Zechner, G. Letay, R. Chen, S. T. Dunham, and P. P. Altermatt, "Solar cell emitter design with PV-tailored implantation," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 167-173, Jan. 2011.
- [194] V. Prajapati, J. Horzel, P. Choulat, T. Janssens, J. Poortmans, and R. Mertens, "Oxidation enhanced diffusion on p-type PERC silicon solar cells," *Proceeding of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany*, pp. 680-685, 2012.
- [195] Z. Wen, C. Zhou, and W. Wang, "Co-optimization of emitter profile and metal grid of selective emitter silicon solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 4, pp. 477-485, 2012.
- [196] M. A. Green, "Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic Auger processes," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 671-678, 1984.
- [197] M. Doering, K. Meyer, A. Kaps, H.-joachim Krokoszinski, and H. Eschrich, "Rear side versus front side laser edge isolation: A detailed theoretical and experimental investigation," *Proceeding of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / WCPEC-5, Valencia, Spain*, pp. 1778-1781, 2010.
- [198] S. K. Chunduri, "Simply implants," *Photon International*, no. octobre, pp. 48-53, 2013.
- [199] A. Jouini, D. Ponthenier, H. Lignier, N. Enjalbert, B. Marie, B. Drevet, E. Pihan, C. Cayron, T. Lafford, and D. Camel, "Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high efficiency solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 6, pp. 735-746, 2012.
- [200] B. Paviet-Salomon, J. F. Lerat, A. Lanterne, T. Emeraud, S. Gall, and A. Slaoui, "Laser-annealed, implanted Boron emitters for B-BSF silicon solar cells," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 474-479, Jan. 2012.

- [201] B. J. Pawlak, T. Janssens, S. Singh, I. Kuzma-Filipek, J. Robbelein, N. E. Posthuma, J. Poortmans, F. Cristiano, and E. M. Bazizi, "Studies of implanted boron emitters for solar cell applications," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 1, pp. 106-110, 2012.
- [202] A. Lanterne, S. Gall, Y. Veschetti, R. Cabal, F. Milési, M. Coig, and A. Tauzin, "Diffused and implanted boron emitter toward high efficiency n-type PERT solar cells," *Presented at the PVTC conference, Aix-en-Provence, France*, 2013.
- [203] S. Gall, A. Lanterne, S. Manuel, V. Sanzone, R. Cabal, Y. Veschetti, A. Bettinelli, H. Robin, P. Lefillastre, and C. Gillot, "High efficient industrial n-type technology: From cell to module," *Proceeding of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France*, pp. 695-698, 2013.
- [204] A. Khanna, T. Mueller, R. A. Stangl, B. Hoex, P. K. Basu, and A. G. Aberle, "A fill factor loss analysis method for silicon wafer solar cells," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, no. 4, pp. 1170-1177, 2013.
- [205] C.-T. Sah, R. N. Noyce, and W. Shockley, "Carrier generation and recombination in P-N junctions and P-N junction characteristics," *Proceedings of the IRE*, vol. 45, no. 9, pp. 1228 - 1243, 1957.
- [206] S. Steingrube, O. Breitenstein, K. Ramspeck, S. Glunz, A. Schenk, and P. P. Altermatt, "Explanation of commonly observed shunt currents in c-Si solar cells by means of recombination statistics beyond the Shockley-Read-Hall approximation," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 1, p. 014515, 2011.
- [207] M. C. Alonso-Garcia, J. Ruiz, and F. Chenlo, "Experimental study of mismatch and shading effects in the I-V characteristic of a photovoltaic module," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 3, pp. 329-340, Feb. 2006.
- [208] E. Díaz-Dorado, A. Suárez-García, C. Carrillo, and J. Cidrás, "Influence of the shadows in photovoltaic systems with different configurations of bypass diodes," *Proceeding of the SPEEDAM*, pp. 134-139, 2010.
- [209] F. Dauzou, R. Cabal, and Y. Veschetti, "Electrical behaviour of n-type silicon solar cells under reverse bias: Influence of the manufacturing process," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 104, pp. 175-179, Sep. 2012.
- [210] T. Blévin, A. Lanterne, B. Grange, R. Cabal, J. P. Vilot, and Y. Veschetti, "Development of industrial processes for the fabrication of high efficiency n-type PERT cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Jul. 2014.
- [211] A. Lanterne, J. Le Perche, S. Gall, M. Coig, A. Tauzin, and Y. Veschetti, "20.5 % efficiency on large area n-type PERT cells by ion implantation," *Energy Procedia*, 2014.
- [212] Y. Tao, Y.-woo Ok, F. Zimbardi, A. D. Upadhyaya, J.-hong Lai, S. Ning, V. D. Upadhyaya, and A. Rohatgi, "Fully ion-implanted and screen-printed 20.2% efficient front junction silicon cells on 239 cm² n-type CZ substrate," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 58-63, 2014.
- [213] R. Müller, C. Reichel, J. Benick, and M. Hermle, "Ion implantation for all-alumina IBC solar cells with floating emitter," *Presented at the Silicon PV, s' Hertogenbosch, Netherlands*, 2014.
- [214] "World record : 5.32 W_{peak} cell power for large area industrial ion implanted IBC cells (Bosch Solar Energy)," *Press Release, www.pv-magazine.com*, 2013.
- [215] M. Dahlinger, K. Carstens, J. R. Köhler, R. Zapf-gottwick, and J. H. Werner, "Laser doped screen printed back contact solar cells exceeding 21% efficiency," *Presented at the Silicon PV, s' Hertogenbosch, Netherlands*, 2014.

- [216] N.-P. Harder, Y. Larionova, and R. Brendel, “Al⁺-doping of Si by laser ablation of Al₂O₃ /SiN passivation,” *Physica Status Solidi (A)*, vol. 210, no. 9, pp. 1871-1873, Jun. 2013.

ANNEXE

Implanted selective emitter solar cells by laser thermal annealing

Adeline Lanterne^{*1}, Sylvain Manuel¹, Bertrand Paviet-Salomon¹, Samuel Gall¹, Aurélie Tauzin²

¹CEA-INES, BP 332, 50 avenue du Lac Léman 73377 Le Bourget du Lac France, adeline.lanterne@cea.fr

²CEA-LETI, 17 rue des Martyrs 38000 Grenoble Cedex 9 France

Abstract: We investigated two innovative ways of processing implanted selective emitter structure, both allowing a precise control of dopant concentrations and profiles. After a full sheet phosphorus implantation step, the first process combines a line-shaped laser thermal annealing with a selective wet etching between crystalline and amorphous silicon to create a selective emitter. We studied the influence of the fluence of a nanosecond range pulsed laser (515 nm) on the emitter sheet resistance for various etching times. Solar cells passivation improvements were achieved with a gain in voltage and current as compared to the homogeneous emitter. In a second time, we investigated an advanced process for process simplification using a low implantation dose and a picosecond quasi-continuous wave laser emitting at 355nm wavelength to increase the junction depth under metallization. The phosphorus activation and concentration profile were studied for various laser power and laser irradiation rate.

Keywords: Silicon solar cell, laser annealing, ion implantation, selective emitter.

PACS: 80.88.40.jj, 85.40

INTRODUCTION

Historically, the realization of the emitters of industrial homojunction silicon solar cells is based on thermal diffusion. P-type wafer processes generally use a POCl₃ high temperature gaseous diffusion to create the n-doped emitter. During this diffusion, a phosphosilicate glass (PSG) is grown on the surface that should be removed by a wet cleaning [1]. This technique also requires an additional step of laser opening to isolate the junction on the emitter. Even if this technique was first chosen for its low cost and high throughput, ion implantation, with the development of ion implanters specifically tailored to solar cells [2,3], is now entirely competitive. Its advantages for the fabrication of industrial silicon solar cells have been shown over the past two years. It not only allows to suppress the wet cleaning step and the laser junction opening but also to improve the junction's quality thanks to better doping control and the surface passivation with a thermal SiO₂/SiN_x stack.

Selective Emitters (SE) design is another way of improving the efficiency of screen-printing based solar cells, by decoupling the emitter optimization of metalized and non-metalized areas. While a lower doping concentration at the surface of non-metalized

areas results in less (Auger) recombination and a better surface passivation, a deeper emitter in metalized areas with high doping concentration at the surface decreases the contact resistances and improves the fill factor [4].

Concerning ion implantation doping technique, a selective emitter cells process was developed using patterned implantation with an “in situ” masking method [5]. In this context, we investigated an innovative way to process selective emitter structure combining an homogeneous implantation step on the front side followed by a localized laser thermal annealing (LTA) with a line-shaped pattern for highly doped areas while conventional furnace annealing step activates low doped emitter regions. By separating the annealing technique of each area, this method allows to precisely control the doping profile of both regions.

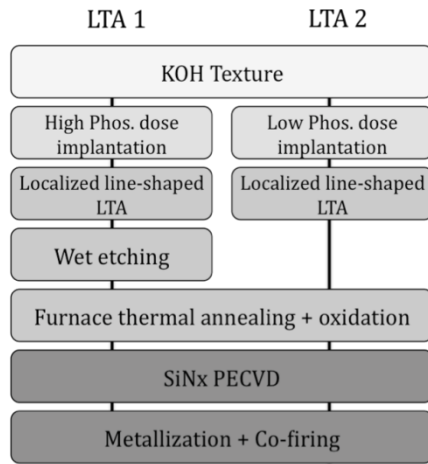


FIGURE 1. LTA1 and LTA2 process workflows.

Two processes are discussed here, the first one advantageously combines a chemical surface etching with the LTA and the second process investigates a simplification for an industrialization with a single added step as compared to blanket emitter (BE) (full sheet homogeneous emitter) process.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Implanted Selective Emitter Solar Cells by LTA and Chemical Etching

1.1. LTA1 Selective Emitter Cell Process

All the technological steps of this process (named LTA1) are detailed in Fig. 1. The emitter formation starts with a full sheet phosphorus implantation on the front side with a typical implantation energy between 5 and 30 KeV creating an amorphous layer of 29 nm, which was measured by TEM. A high phosphorus dose is used to obtain an emitter sheet resistance (R_{sh}) of 55 Ω/sq after one hour in a thermal annealing furnace at 800-900°C. As this emitter profile will correspond to the high-doped areas of the final selective emitter, the implantation dose was optimized to obtain low contact resistances on it, using a screen-printing method for metallization.

After the implantation step, the selectivity between the heavy doped n^{++} emitter for contacted regions and the low doped n^+ emitter for non-metallized areas is created by a combination of an LTA and a chemical etching. LTA with a line-shaped pattern are performed on the future n^{++} areas, to recrystallize the amorphous silicon (a-Si) layer formed during implantation. Then, a selective chemical etching between a-Si and recrystallized areas will decrease the dopants concentration of n^+ region. A furnace thermal annealing (FTA) is finally used to activate dopants of non-metallized areas and to grow a high quality oxide passivation layer. The end of the process remains the

same than for a standard POCl_3 gaseous diffusion process with the deposition of the anti-reflective coating (ARC) by PECVD and the front and rear side metallization by a screen-printing technique and a final co-firing.

1.2. Profiling of the n^+ and n^{++} Emitter Regions

A nanosecond range pulsed laser emitting at 515 nm wavelength was used to activate and recrystallize dopants of the future highly doped n^{++} regions. After a first step of P implantation, squares of $2 \times 2 \text{ cm}^2$ were irradiated with laser fluence ranging from 0,9 to 2,6 J/cm^2 . The amorphous as-implanted surface was recrystallized and phosphorus atoms were successfully activated allowing sheet resistances to decrease up to a 48 Ω/sq plateau while 55 Ω/sq was reached by standard thermal annealing (cf. Fig. 2).

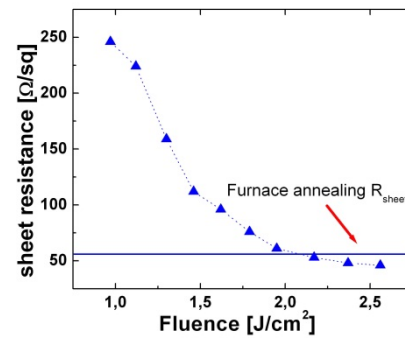


FIGURE 2. Sheet resistances after an LTA at various laser fluence of a Phosphorus implanted emitter.

Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) measurements before and after an LTA at $1,8 \text{ J}/\text{cm}^2$ are shown on Fig. 3. A phosphorus diffusion is observed after the LTA with a junction depth of 200 nm at $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. During LTA, P dopants diffused only in the laser-melted region. This confirms that the melting depth was deeper than the thickness of the amorphous as-implanted layer (29 nm). So by using a $1,8 \text{ J}/\text{cm}^2$ all the amorphous layer was recrystallized.

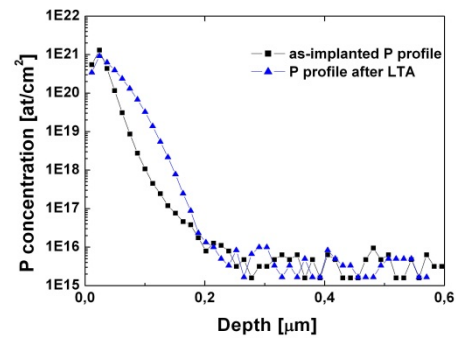


FIGURE 3. SIMS profiles after a LTA at $1,8 \text{ J}/\text{cm}^2$.

A wet etching solution was then used to decrease the dopants concentration of the n^+ emitter. Several etching times (from 5 to 30 min) were performed on

the previous laser annealed samples. All samples were then annealed with the standard FTA to activate dopants of the n^+ emitter. Different etching rates, between crystalline and amorphous silicon surfaces, were highlighted by the measure of the sheet resistances (see Fig. 4). The R_{sh} of samples without laser annealing (amorphous surface), on 0 J.cm^{-2} on Fig. 4, increases faster than R_{sh} with a previous LTA step (crystallized surface). A similar etching rate enhancement on surface with high ion implantation damages was already observed in [6].

Thanks to this selective etching of the n^+ emitter, we were able to create a $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$ n^+ emitter with 15 min of etching and in the same time a $55 \text{ } \Omega/\text{sq}$ n^{++} emitter with a $1,8 \text{ J/cm}^2$ laser irradiation.

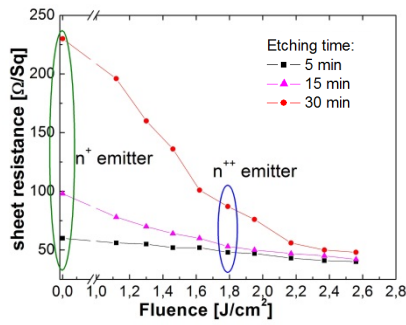


FIGURE 4. Sheet resistances of the n^+ and n^{++} emitter for various times of etching and laser fluence.

1. 3. LTA1 Solar Cells Results

Industrial $156 \times 156 \text{ mm}^2$ p-type pseudo-squares Cz wafers of $3\text{--}5 \text{ } \Omega$ of resistivity were processed according to the LTA1 workflow. A final n^+ emitter of $110 \text{ } \Omega/\text{sq}$ was measured. Homogeneous implanted emitter cells (using the same implantation conditions than the LTA1 and a standard FTA activation) and homogeneous POCl_3 diffused emitter cells were also processed on the same type of wafers as references. Illuminated I-V characterizations (AM1.5) are shown on table 1. A $+0,7\%_{\text{abs}}$ improvement of the efficiency over the standard gaseous POCl_3 process was obtained with the targeted homogeneous emitter. Results confirm a targeted passivation improvement for the selective emitter process compared to the BE process ($+5 \text{ mV}$ of V_{oc} gain and $+0,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ of J_{sc} gain).

TABLE 1. Electrical Solar Cells results of the LTA1 process compared to implanted BE and diffused POCl_3 BE.

Process	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	CE (%)
POCl_3 Diffusion	629	36,6	79,5	18,3
Blanket Emitter				
Implanted Blanket Emitter	635	37,1	80,5	19,0
LTA1 Selective Emitter	640	37,5	77,3	18,5

However, a lower FF was measured on these SE cells mainly due to an increase of the series resistances from $0,49 \text{ } \Omega$ for the implanted BE cells to $0,77 \text{ } \Omega$ for the SE cells. The series resistances were measured using the difference between the Suns- V_{oc} -curve and the one-sun IV-curve [7]. Improvements of the screen-printing pattern should allow to increase the efficiency over 19%.

2. Advanced Selective Emitter Process

This advanced process, named LTA2 in figure 1, was developed with the objective of suppressing the etching step. For that, the implantation dose was reduced to obtain a low doped n^+ emitter after a standard FTA activation without etching step. In this case, a previous LTA step is necessary to diffuse and increase the depth of the phosphorus profile of the contacted areas.

2. 1 Low Doped Homogeneous n^+ Emitter

To measure the impact of the implantation dose reduction over the implied V_{oc} , symmetrical double-side full sheet implanted, annealed (FTA) and passivated wafers were realized. The implied V_{oc} was measured using a Quasi Steady State Photoconductance technique. Two implantation doses were compared, the high dose of the LTA1 process and a lower dose for this LTA2 process. The small decrease of the surface concentration ($1\text{E}20 \text{ cm}^{-2}$), for the low doped emitter observed on the SIMS profiles of Fig. 5, was enough to improve the implied V_{oc} of 14 mV , leading to a 650 mV implied V_{oc} for the low doped emitter. Homogeneous emitter solar cells were also processed using this low implantation dose and a standard FTA to activate dopants. An $84 \text{ } \Omega/\text{sq}$ emitter sheet resistance was measured.

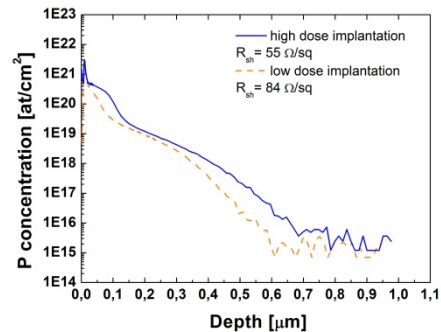


FIGURE 5. SIMS measurements of two different implantation dose emitters after an FTA.

Low FF were measured on these implanted BE solar cells, with an FF average of $72,6\%$. In this case, the series resistances were not responsible for the FF degradation, as a $0,46 \text{ } \Omega$ resistance was measured. The degradation was due to an increase of the emitter sensibility to screen-printing pastes contamination

because of the low junction depth of this 84 Ω/sq emitter profile (see Fig. 5.). This was also shown by an increase of the dark saturation current J_{02} and a decrease of the shunt resistances.

2. 2 Optimization of the n^{++} Region

To solve the FF issue, the junction depth was increased on metalized areas by localized laser irradiation using a picosecond quasi-continuous wave laser (repetition rate 80 MHz) emitting at 355nm wavelength (Paladin source from Coherent Inc.). As shown in Fig. 6, high rates of phosphorus activation were obtained, with a decrease of the R_{sh} up to 20 Ω/sq for low laser scanning speed. This low R_{sh} was explained by both an effective activation and a drive-in effect of the phosphorus atoms. The SIMS measurements, presented in Fig. 7 for three laser conditions highlight this drive-in effect. As compared to figure 5 without LTA, the junction depth at $1\text{E}19\text{ cm}^{-2}$ increases from 180 nm to 300 nm at 10000 mm/s laser scanning speed.

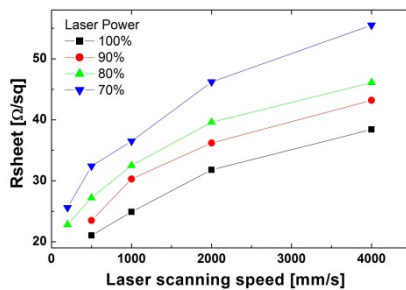


FIGURE 6. Sheet resistances of the low dose implanted emitter after laser irradiation at various speed and power.

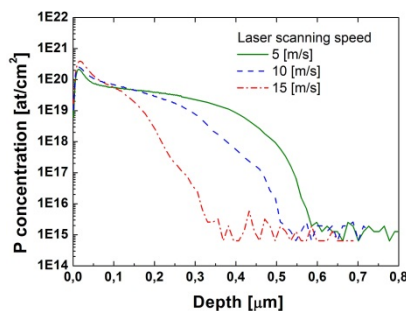


FIGURE 7. SIMS profiles of the low dose implanted emitter after an LTA with the "Quasi CW 355nm source" for 3 scanning speeds and 80% of the laser power.

To optimize the laser conditions, $5 \times 5\text{ cm}^2$ solar cells were realized with a full sheet laser annealing after a low dose P implantation. After the LTA step, samples were also annealed with the standard FTA in order to follow the final workflow.

FF results are shown on Fig. 8 for different laser conditions. An improvement of the FF with an increase of the scanning speed is observed. This increase is due to a limited flattening effect of the

textured surface for high scanning speed, which lowers the screen-printing contact resistances (see texture surface after a low scanning speed on Fig. 9). With the use of high scanning speed (17000 mm/s) and an optimization of the screen-printing for these flat surfaces, this LTA2 process should exceed the 19% in a near future.

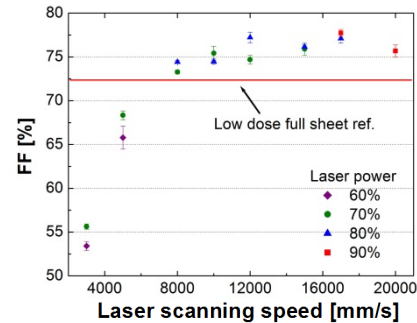


FIGURE 8. FF results for different LTA conditions.

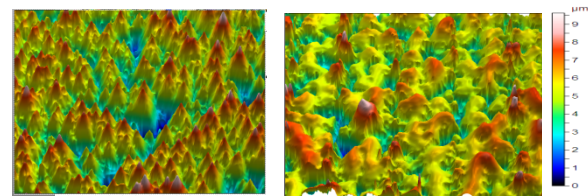


FIGURE 9. 3D optical profiler images of texture surfaces before (left) and after (right) laser annealing at 5 m/s.

CONCLUSION

As a conclusion we successfully improved the V_{oc} and J_{sc} of the solar cells by using an implanted selective emitter, based on a full sheet P implantation follow by a LTA and a wet chemical etching. A high control of the P concentration profile was demonstrated. A second promising process based on a low implantation dose and a LTA was studied, which shows an implied V_{oc} improvement up to 650 mV.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thanks F. Milesi, F. Mazen and E. Vilain from the CEA-LETI for their supports for the ion implantation experiments.

REFERENCES

1. P. Panek et al., *Opto-Electronic Review*, **11**, n° 4, 2003, pp. 269-275.
2. V. Yelundur et al., *26th EuPVSEC*, 2011, pp. 831-834.
3. H. Hieslmair et al., *26th EuPVSEC*, Hamburg, 2011, pp. 1252-1256.
4. G. Hahn, *25th EuPVSEC/ WCPEC-5*, Valencia, 2010, pp. 1091-1096.
5. C. E. Dube et al., *Energy Procedia*, **8**, 2011, pp. 706-711.
6. I. L. Berry III, *Proceeding SPIE*, **8328**, 83280J, 2012.
7. D. Pysch et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, 2007, pp. 1698-170

PUBLICATIONS DE L'AUTEUR

Journaux internationaux avec comité de lecture :

A. Lanterne, S. Gall, S. Manuel, R. Monna, D. Ramappa, M. Yuan, P. Rivalin, and A. Tauzin, **"Annealing, passivation and contacting of ion implanted phosphorus emitter solar cells"** *Energy Procedia*, **27**, 580-585, 2012.

A. Lanterne, S. Manuel, B. Paviet-salomon, S. Gall, and A. Tauzin, **"Implanted selective emitter solar cells by laser thermal annealing"** *AIP conference Proceeding* **1496**, 131-134, 2012.

A. Lanterne, S. Gall, Y. Veschetti, R. Cabal, M. Coig, F. Milési, and A. Tauzin, **"High efficiency fully implanted and co-annealed bifacial N-type solar cells"** *Energy Procedia*, **38**, 283-288, 2013.

A. Lanterne, J. Le Perchec, S. Gall, M. Coig, A. Tauzin, and Y. Veschetti, **"20.5 % efficiency on large area n-type PERT cells by ion implantation"** *Energy Procedia*, 2014.

A. Lanterne, J. Le Perchec, S. Gall, M. Coig, A. Tauzin, and Y. Veschetti, **"Understanding of the annealing temperature impact on ion implanted bifacial n-type solar cells to reach 20.3% efficiency"** *Prog. in Photovoltaics* (2015).

T. Blévin, A. Lanterne, B. Grange, R. Cabal, J. P. Vilcot, and Y. Veschetti, **"Development of industrial processes for the fabrication of high efficiency n-type PERT cells"** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2015).

J. L. Perchec, A. Lanterne, T. Michel, S. Gall, R. Monna, F. Torregrosa, and L. Roux, **"19.3% efficiency on p-type silicon solar cells by Pulsion® plasma-immersion implantation"** *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 18-23, Jan. 2013.

B. Paviet-Salomon, J. F. Lerat, A. Lanterne, T. Emeraud, S. Gall, and A. Slaoui, **"Laser-annealed, implanted Boron emitters for B-BSF silicon solar cells"** *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 474-479, 2012.

Actes de congrès internationaux:

A. Lanterne, S. Manuel, B. Paviet-salomon, S. Gall, and A. Tauzin, **"Implanted selective emitter solar cells by laser thermal annealing"** *19th International Conference on Ion Implantation Technology, Valladolid* (2012).

A. Lanterne, Y. Veschetti, R. Cabal, S. Gall, D. Ramappa, M. Sheoran, M. Emsley, and A. Tauzin, "**Ion implant doping for n-type Cz high efficiency industrial boron emitter solar cells with single activation process**" *Proc. of the 27th EuPVSEC Frankfurt*, (2012).

A. Lanterne, S. Gall, Y. Veschetti, R. Cabal, M. Coig, F. Milési, and A. Tauzin, "**High efficiency fully implanted and co-annealed bifacial N-type solar cells**" *SiliconPV, Hamelin* (2013).

A. Lanterne, S. Gall, Y. Veschetti, R. Cabal, F. Milési, M. Coig, and A. Tauzin, "**Diffused and implanted boron emitter toward high efficiency n-type PERT solar cells,**" *PVTC Conference, Aix-en-Provence* (2013).

A. Lanterne, J. Le Perchec, S. Gall, M. Coig, A. Tauzin, and Y. Veschetti, "**20.5 % efficiency on large area n-type PERT cells by ion implantation**" *SiliconPV, 's Hertogenbosch*, (2014).

Brevets déposés :

B. Paviet-Salomon, S. Gall, A. Lanterne et S. Manuel : **Procédé de fabrication de composant microélectronique**, *brevet déposé auprès de l'Office Européen des Brevets*, 2012.

A. Lanterne, S. Gall, J. Le Perchec et M. Pirot : **Procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque**, *brevet déposé auprès de l'Office Européen des Brevets*, 2014.

Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium

Résumé

Cette thèse a pour but d'étudier le dopage par implantation ionique pour la réalisation des différentes zones dopées des cellules solaires en silicium cristallin (émetteur, champ arrière...). L'avantage de l'implantation ionique, par rapport à la diffusion gazeuse, est de pouvoir contrôler le profil des dopants implantés ainsi que de simplifier les procédés de fabrication des cellules. Deux techniques d'implantation ionique ont été utilisées dans ces travaux, l'implantation classique par faisceau d'ions et l'implantation par immersion plasma. Des dopages au phosphore, au bore et à l'arsenic ont été réalisés par cette technique d'implantation avec une activation par recuit thermique. L'importance de la température de recuit, des doses d'implantation et des couches de passivation sur la qualité électrique des jonctions formées a été mise en évidence. Des jonctions à faible courant de saturation ont pu être obtenues pour les différentes sources dopantes. Ces dopages par implantation ont ensuite été appliqués à la réalisation de cellules solaires en silicium sur substrat de type p (avec un émetteur dopé au phosphore) et sur substrat de type n (avec un émetteur dopé au bore et un champ arrière dopé au phosphore). L'utilisation de l'implantation ionique a permis d'atteindre un rendement de 19,1 % sur les cellules de type p soit un gain de 0,6 %_{abs} par rapport au dopage par diffusion gazeuse, ainsi qu'un rendement de 20,2 % sur les cellules de type n.

Mots clés : silicium, photovoltaïque, implantation ionique, bore, phosphore, arsenic, recuit thermique

Study, realization and characterization of ion implantation doping for silicon solar cells application.

Abstract

This study aims at investigating the use of ion implantation doping for the realization of emitters and back surface fields of silicon solar cells. The benefits of using ion implantation instead of high temperature gaseous diffusion are the possibility to precisely control the dopant concentration profiles as well as to simplify the solar cells fabrication process. Beam line ion implantation and plasma immersion ion implantation techniques have been used and compared during this work. Phosphorus, boron and arsenic have been implanted and activated by thermal annealing to form the various doping layers. The influences of the annealing temperature, of the implantation doses and of the passivation layers on the junction electrical quality have been studied. Low emitter saturation current densities were reached for each dopant. The implanted doped regions were then integrated in p-type silicon solar cell structure (including a phosphorus doped emitter) and in n-type PERT bifacial solar cell structure (including a boron doped emitter and a phosphorus doped back surface field). With the use of ion implantation, efficiency of 19,1 % was reached for the p-type solar cells corresponding to an overall gain of 0,6 %_{abs} as compared to the gaseous diffusion doping, while 20,2 % of efficiency were measured on the n-type bifacial silicon solar cells.

Keywords: silicon, photovoltaic, ion implantation, bore, phosphorus, arsenic, thermal annealing